THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Généralités *: Les états de la matière – Gaz parfaits*

Chapitre 1*: Premier principe de la thermodynamique*

Chapitre 2 *: Application du premier principe de la thermodynamique*

Chapitre 3 *: Application du deuxième principe de la thermodynamique*

Chapitre 4 *: Equilibres chimiques*

Chapitre 5 *: Equilibres physiques*

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Généralités

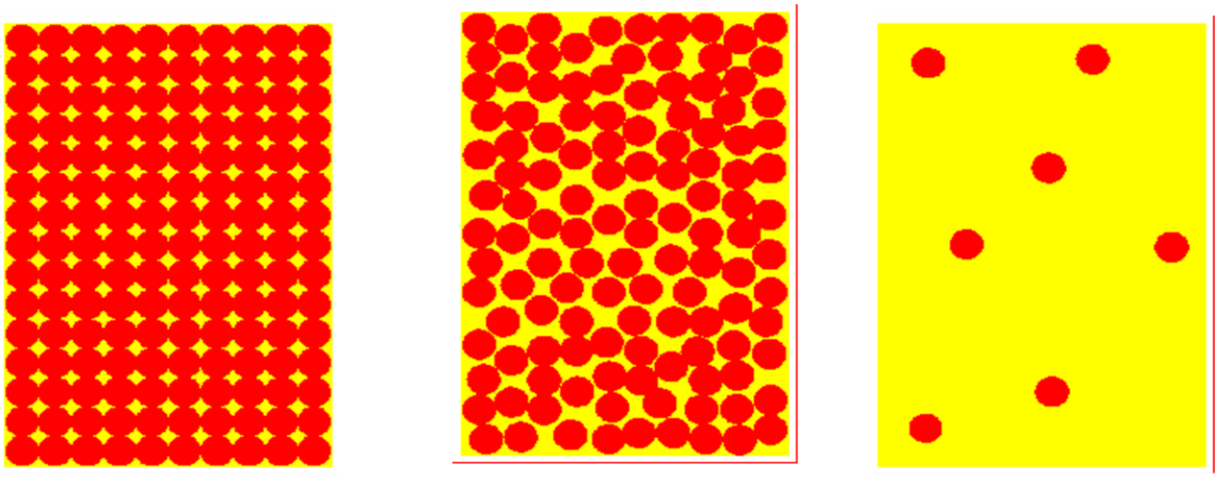
Etats de la matière et loi des gaz parfaits

Les états physiques de la matière

La matière existe principalement sous trois états physiques:
Etat solide, liquide et gazeux
La matière est constituée d'atomes, de molécules ou d'ions, maintenus par des forces de cohésion (liaisons).
Ces entités, constituant la matière, sont soumises en permanence à une agitation thermique qui se manifeste par la température.

- *A l'état solide, l'effet des forces de cohésion est beaucoup plus fort que l'effet de l'agitation thermique*
 → les entités sont pratiquement immobiles.
- *A l'état liquide, les effets des forces de cohésion* et *de l'agitation thermique sont à peu près égales en intensité → les entités en contact sont en mouvement les unes par rapport aux autres.*
- *A l'état gazeux l'effet des forces de cohésion est très faibles devant celui l'agitation thermique*
 → les entités sont éloignées les unes des autres.

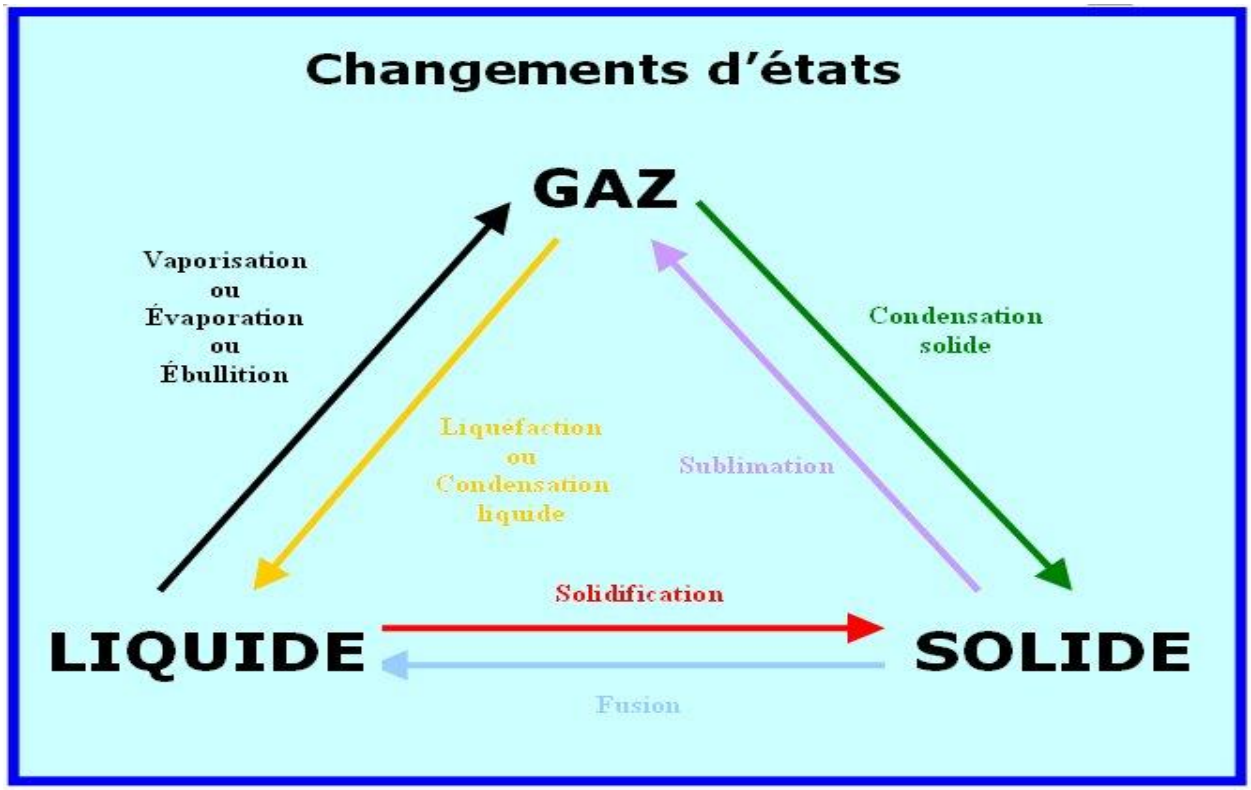
www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter



Solide Liquide Gaz

Le volume dont dispose une entité chimique (molécule , atome ou ion) augmente en passant de l'état solide à l'état liquide, puis à l'état gazeux.

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter



L' état gazeux

Un gaz se définit comme un état où la substance occupe tout l'espace de son contenant en adoptant sa forme, se diffuse rapidement et se mélange facilement aux autres gaz.

Gaz parfait : cas idéal

- *Les entités qui le constituent sont assimilées à des masses ponctuelles (volume propre nul).*

- *Ces entités sont très éloignés les unes des autres, sans force d'interaction (parfaitement indépendantes)*

C'est un état hypothétique et limite vers lequel tend tout gaz réel aux basses pressions.

Relations particulières entre n, V, P et T

L'étude expérimentale a permis d'établir des relations entre les différentes variables qui caractérisent l'état d'un gaz qui sont : sa température T, son volume V, sa pression P et son nombre de moles n. Ces relations sont :

Loi de Boyle-Mariotte : $PV = C^{ste}$ *à T constante et n donné.*

Loi de Gay-Lussac : $V/T = C^{ste}$ *à P constante et n donné*

Loi de Charles : $P/T = C^{ste}$ *à V constant et n donné*

A partir de ces relations on obtient l'EQUATION D'ÉTAT des gaz parfait s (ou loi des gaz parfaits) :

$$PV = nRT$$

Où T est exprimée en KELVIN

R: la constante des gaz parfaits

Exemple de calcul de la constante des gaz parfaits

On considère une mole de gaz supposé parfait se trouvant dans les conditions normales :

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

P = 1atm, T = 273,15K
On a n =1mol, V est le volume molaire Vm = 22,4L
(le volume molaire est le volume occupé par une mole de gaz)

$$R = \frac{1.22,4}{1.273,15} = 0,082\ L.atm.mol^{-1}K^{-1}$$

Gaz réels (équation de Van der Waals)

En réalité, les particules constituant le gaz ont un volume propre non nul et peut être, dans certaines conditions, non négligeable devant le volume V du récipient, d'une part, et sont soumises à des interactions mutuelles (chocs) d'autre part. Dans ce cas le gaz n'est plus considéré comme parfait, il s'agit d'un gaz réel.

Il existe différentes expressions qui traduisent cette réalité, on donne, à titre d'exemple, l'équation de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

b : Covolume, représente le volume propre des particules d'une mole de gaz.

Le terme n^2a/V^2 permet de prendre en compte l'interaction entre les particules du gaz.

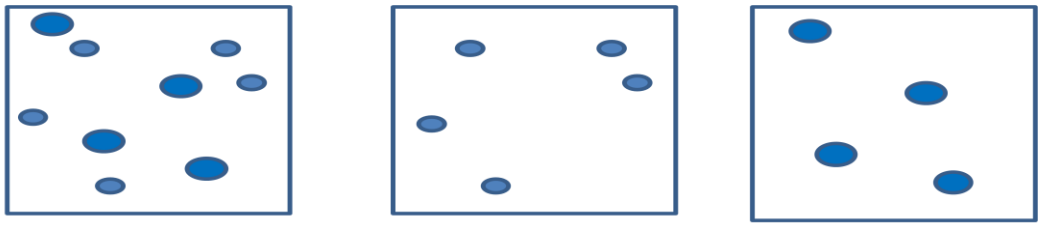
Dans les conditions où l'on travaille le plus souvent (faibles pressions), les gaz sont considérés comme des gaz parfaits.

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Mélange de gaz parfaits

Pression partielle

Dans un mélange de plusieurs gaz parfaits, la pression partielle Pi du gaz i dans le mélange est la pression qu'il exercerait sur les parois du récipient, s'il était seul à occuper la totalité du volume V, à la même température T.



V, P_T V, P_1 V, P_2

$P_tV = n_tRT$ *avec* $n_t = n_1 + n_2 + \ldots + n_i$

gaz 1 : $P_1 V = n_1 RT$

gaz 2 : $P_2 V = n_2 RT$

gaz i : $P_i V = n_i RT$

Soit: $P_T = P_1 + P_2 + \ldots + P_i$

$P_T = \sum$ *pressions partielles*

$P_t / n_t = P_1 / n_1 = P_i / n_i = RT/V$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

et $P_i = x_i P_t$ x_i *fraction molaire du gaz i* ($x_i = n_i / n_t$)

Loi de Dalton *:*

A température donnée, la pression d'un mélange gazeux est égale à la somme des pressions qu'aurait chacun des gaz s'il occupait seul le volume total.

Exemple

Un mélange de gaz est constitué de 4 g de Ar; 0,56g de N_2 *et 0,85g de* NH_3 *sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27°C.*

Calculer :

1. la fraction molaire de chaque gaz dans le mélange.

2. la pression partielle de chaque gaz.

3. le volume total.

Données : Masses molaires en g mol^{-1}

H : 1 ; N : 14 et Ar : 40

$n(Ar) = 0,1mol$; $n(N_2) = 0,02$ *mol et* $n(NH_3) = 0,05mol$

Nombre de mole total est : $n_t = n(Ar)+n(N_2)+n(NH_3) = 0,17mol$

1- les fractions molaires:

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

x(Ar) = n(Ar) / n_t = 0,589 ;

x(N_2) = n(N_2) / n_t = 0,117

x(NH_3) = n(NH_3) / n_t = 0,29

2- les pressions partielles:

P(Ar) = 0,589atm ; P(N_2) = 0,117atm et P(NH_3) = 0,29atm

3- volume total:

$V = n_t.RT/P_t = n_{Ar}.RT/P_{Ar} = n_{N2}.RT/P_{N2} = n_{NH3}.RT/P_{NH3}$ = 4,182 L

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

THERMOCHIMIE

Chapitre 1

Premier principe de la thermodynamique

R. ESSALIM

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

I-Introduction

Objet de la thermodynamique chimique

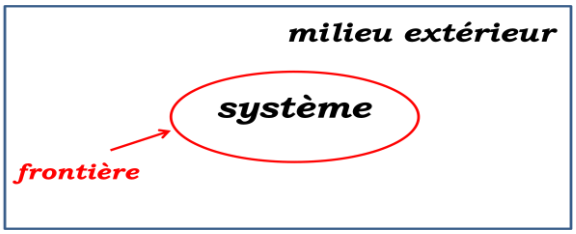
La thermodynamique est l'étude des phénomènes qui se produisent à l'intérieur d'un système et qui sont accompagnés d'échanges d'énergie ou de matière entre le système et le milieu extérieur.

La thermodynamique chimique est l'application des principes de la thermodynamique classique aux réactions chimiques. Elle s'occupe de l'étude des échanges énergétiques ou de matière accompagnant les transformations qui ont lieu au cours des réactions chimiques.

Quelques notions thermodynamiques

a-Système:

Le système est la partie de l'univers soumise à l'étude thermodynamique.
L'entourage constitue le milieu extérieur .



Les frontières peuvent être matérielles ou fictives



l'univers *est l'union du système avec son milieu extérieur*

Il existe plusieurs types de systèmes:
Système ouvert: échange de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.
Système fermé: échange uniquement de l'énergie avec le milieu extérieur (Objet de notre étude).
Système isolé: n'échange ni énergie ni matière avec le milieu extérieur.

Convention de signe:

Une quantité d'énergie reçue par le système, est comptée positivement : ***Energie >0***
Une quantité d'énergie fournie par le système, sont comptés négativement : ***Energie <0***



b- Etat et variables d'état d'un système

L'état d'un système est défini à l'aide d'un certain nombre de grandeurs macroscopiques appelées variables thermodynamiques ou variables d'état ou grandeurs d'état.

-Variables extensives ⟶ V, n, m,.. proportionnelles à la quantité de matière

-Variables intensives ⟶ T, P, M…. indépendantes de la quantité de matière

Un système est dans un état d'équilibre lorsque toutes les grandeurs d'état qui le définissent sont les mêmes en tout point du système et restent constantes au cours du temps.

c- Equation d'état

Une équation d'état est une relation qui relie les différentes variables d'état d'un système, à l'équilibre thermodynamique

***Exemple** : Dans le cas où le système est un gaz parfait :* $PV = nRT$

d-Transformation

Une transformation thermodynamique est le passage d'un état d'équilibre à un autre par changement d'un ou plusieurs paramètres d'état.

Au cours d'une transformation, la variation d'une grandeur d'état, entre l'état initial et l'état final, est indépendante du chemin suivi.

On distingue deux types de transformations :

Transformation réversible: c'est une transformation infiniment lente et permet de revenir de l'état final à l'état initial. Transformation irréversible: c'est une transformation rapide sans retour à l'état initial (réaction chimique spontanée)

Une transformation, réversible ou irréversible, peut être:

Isotherme: effectuée à température constante.
Isobare: effectuée à pression constante.
Isochore: effectuée à volume constant.
Adiabatique: effectuée sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.
Cyclique: ramène le système à son état initial.
Infinitésimale: Transformation dont les états d'équilibre initial et final sont infiniment proches.

II-L'énergie d'un système

L'énergie mesure l'aptitude d'un système à fournir un effort. Du point de vue thermodynamique, l'énergie est une mesure de la capacité d'un système à modifier son état en entrainant un mouvement, une chaleur ou un rayonnement électromagnétique.

En thermodynamique, l'énergie totale d'un système dépend de son mouvement, sa position et sa nature propre. $E_T = E_p + E_c + U$

E_p : énergie potentielle, énergie que possède un système dans un champs de force.

Ec : énergie cinétique, énergie associée au mouvement du système.

$E_p + E_c$: Energie mécanique du système.

U: énergie interne du système, terme qui tient compte des agitations des molécules et des énergies de cohésion entre-elles…

III-Energies échangées

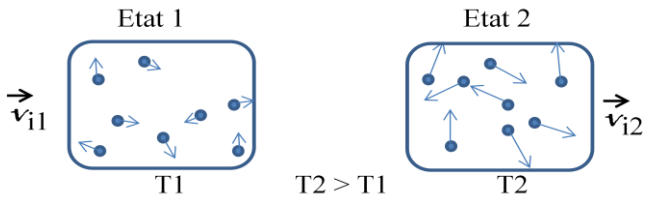
Les énergies mises en jeu lors de l'évolution d'un système sont de deux formes:

Quantité de chaleur Q et travail W

IV- Chaleur et température

-La température

La température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne des particules qui constituent le système.



-Chaleur

La chaleur est une grandeur qui traduit un transfert d'agitation thermique.

La chaleur ne mesure pas une propriété d'un corps, mais une quantité d'énergie échangée entre ce corps et son environnement.

Lorsqu'on fournit de la chaleur à un corps, on augmente l'énergie cinétique de ses atomes ou molécules.

a-Chaleur sensible : l'apport de chaleur au système entraine une augmentation de sa température.

L'élévation de température ΔT est proportionnelle à la quantité de chaleur reçue (dans le cas où il n'a pas de changement d'état physique).

On peut donc écrire: $Q = m.c_{mass}.\Delta T$ ou $Q = n.\ c_{mol}.\Delta T$

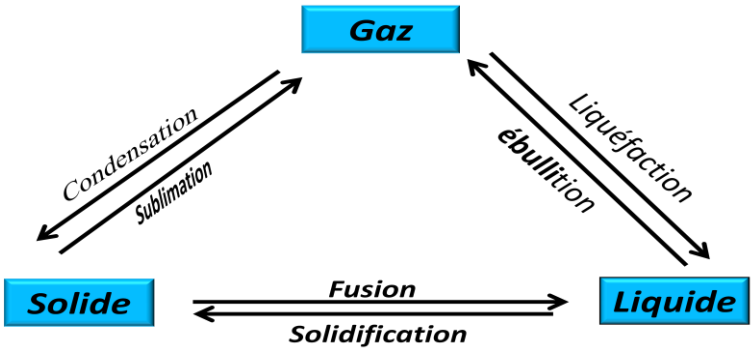
Où c est la capacité calorifique molaire ou chaleur spécifique qui mesure la capacité (aptitude) d'un corps à stocker de la chaleur.

c peut dépendre de la température. $Q = n.\int c_{mol}.dT$).

La capacité calorifique molaire d'une substance est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'une mole de cette substance de 1 degré ($J.K^{-1}.mol^{-1}$).
La capacité calorifique massique (ou capacité spécifique massique) est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un gramme de substance de 1 degré ($J.K^{-1}.g^{-1}$).

b-Chaleur latente : La quantité de chaleur Q reçue par un système peut entraîner un changement d'état physique, ce phénomène s'effectue sans variation de température.

(Chaleur latente veut dire chaleur cachée ou dissimulée car son transfert se fait sans variation de la température).



convention de signe:
Un travail W ou une quantité de chaleur Q reçus par le système, sont comptés positivement.

$W>0,\ Q>0$

Un travail ou une quantité de chaleur fournis par le système, sont comptés négativement.

$W<0,\ Q<0$

V-PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1-Introduction

On peut constater que:

- *Une quantité de chaleur peut être à l'origine d'une production de travail: détente d'un gaz sous l'action d'un apport de chaleur,*
- *Un travail peut engendrer de la chaleur : échauffement d'un liquide par agitation,*
 Travail W et quantité de chaleur Q sont, donc, deux formes d'énergie équivalentes : c'est le principe d'équivalence.

2-Enoncé du premier principe

Il existe plusieurs façons d'énoncer le premier principe:

- *Postulat 1*

Dans le cas d'un système isolé, l'énergie ne peut être détruite ou créée; elle ne peut que se transformer.

- *Postulat 2*

L'énergie totale d'un système quelconque et de son environnement reste constante au cours de toute transformation. $\Delta E_{univ} = \Delta E_{syst} + \Delta E_{ext} = 0$

d'où $\Delta E_{syst} = - \Delta E_{ext}$

Au cours d'une transformation, la variation d'énergie totale d'un système fermé est égale à la somme des quantités de chaleurs et des travaux échangés.

d'où $\Delta E_{syst} = W + Q$

En thermodynamique chimique, on étudie généralement des systèmes macroscopiquement immobiles et sans variation de position dans le champ de force, d'où: $\Delta E_{syst} = \Delta U \rightarrow \boldsymbol{\Delta U = W + Q}$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

VI-Fonctions d'état et quantité de chaleur à V et P constants-

1-Fonction enthalpie H.

Comme $dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q$,

à V constant : $\boldsymbol{dU = \delta Q_v}$ et $\boldsymbol{\Delta U = Q_v}$

à P constant : $d(PV) = PdV$ donc $\delta Q_p = d(PV) + dU$

Ou $\delta Q_p = d(U + PV) = dH$ donc $\boldsymbol{\Delta H = Q_p}$

On définit alors une fonction d'état appelée fonction enthalpie H telle que:

$$H = U + PV$$

D'une manière générale, pour une transformation finie on a:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV),$$

Dans le cas où un ou plusieurs constituants du système sont à l'état gazeux, (supposés parfaits) on écrit:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(n_g RT),$$

n_g : nombre de moles de gaz.(on ne tient pas compte des solides ou des liquides car la variation de leurs volumes est négligeables devant celle du volume des gaz).

2-Quantité de chaleur à pression et à volume constants Q_p et Q_v

a-Echauffement ou refroidissement sans changement d'état physique

On distinguera deux cas selon que la transformation se fait :

- à volume constant = transformation ISOCHORE

$$\boldsymbol{\Delta U = Q_V = n \int c_V .dT}$$

- à pression constante = transformation ISOBARE

$$\boldsymbol{\Delta H = Q_P = n \int c_P .dT}$$

cp et cv sont respectivement les capacités calorifiques molaires à volume et à pression constante.

b-Changement d'état- Chaleur latente

Chaleur latente de changement d'état d'un corps pur est la quantité de chaleur nécessaire pour réaliser le changement d'état d'une mole de ce corps.

Exemple

Fusion $H_2O_{(s)} \rightleftarrows H_2O_{(l)}$ $\Delta_{fus}H\ (kJ.mol^{-1})$

Pour réaliser la fusion d'une quantité de matière donnée n, il faut: $\boldsymbol{Q_p = n\,\Delta_{fus}H}$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

THERMOCHIMIE

Chapitre 2

Application du premier principe à la réaction chimique

R. ESSALIM

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

I-La réaction chimique

Une réaction chimique est un réarrangement d'atomes pour former de nouvelles molécules différentes de celles de départ.

1-Equation bilan

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

Le mélange initial est stœchiométrique si: $\dfrac{\text{nombre de moles de } A_1}{\text{nombre de moles de } A_2} = \dfrac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}}$

	$2H_2(g)$	+ $O_2(g)$	→ $2H_2O(l)$	
$t=0$	$n_1^\circ = 4mol$	$n_2^\circ = 2mol$	0	*Mélange stœchiométrique*
$t=0$	$n_1^\circ = 2mol$	$n_2^\circ = 2mol$	0	*Mélange non stœchiométrique*

2-Avancement d'une réaction ξ

	$\nu_1 A_1$	+ $\nu_2 A_2$	→ $\nu_3 A_3$	+ $\nu_4 A_4$
$t=0$	n_1°	n_2°	0	0
t	$n_1^\circ - \nu_1 \xi$	$n_2^\circ - \nu_2 \xi$	$n_2^\circ + \nu_3 \xi$	$n_2^\circ + \nu_4 \xi$

L'avancement de la réaction est désigné par ξ ***(ksi) et est défini par:***

$$A_i \text{ réactif} : \xi = \frac{n_i - n_i^0}{-\nu_i} \qquad A_i \text{ produit} : \xi = \frac{n_i - n_i^0}{+\nu_i}$$

n_i^0***: nombre de moles initiales de*** A_i
n_i***: nombre de moles de*** A_i ***à un état d'avancement considéré.***

Chaque état intermédiaire est caractérisé par son avancement ξ ***en mol.***
Pour une réaction totale, l'avancement maximal est atteint lorsqu'il y a disparition totale d'au moins un réactif (réactif limitant).

Exemple1

	$N_{2(g)}$	+ $3H_{2(g)}$	→ $2\,NH_{3(g)}$
t_0	$3mol$	$2mol$	0
t	$3-\xi$	$2-3\xi$	2ξ

En supposant la réaction totale :
Calculer l'avancement maximal
Quel est le réactif limitant?
Quel est le réactif en excès?

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

$3\text{-}\ \xi_1 = 0 \rightarrow \xi_1 = 3mol$
$2\text{-}\ 3\xi_2 = 0 \rightarrow \xi_2 = 2/3mol$
$\xi 2 < \xi 1 \rightarrow \xi_{max} = \xi_2 = 2/3mol$
N_2 *:réactif en excès ,* H_2 *:réactif limitant*

Exemple 2

On se propose de calculer l'avancement lorsque 1mole de H_2 *a réagit, à partir d'une réaction écrite de deux manières différentes:*

	$2H_2(g)$	+ $O_2(g)$	→	$2H_2O(l)$
$t=0$	2moles	1mole		0mole
t	$2-2\xi$	$1-\xi$		2ξ

Si 1mole de H_2 *a réagi:* $2\xi = 1 \rightarrow \underline{\xi = 1/2mol}$

Considérons la réaction d'équation bilan:

	$H_2(g)$	+ ½ $O_2(g)$	→	$H_2O(l)$
$t=0$	2moles	1mole		0mole
t	$2-\xi$	$1-\xi/2$		ξ

Si 1mole de H_2 *a réagi:* $\underline{\xi = 1mol}$

On conclue que la valeur de l'avancement de la réaction dépend de la manière d'écrire l'équation bilan.

II-Chaleur de réaction

1-Enthalpie de réaction

	$\nu_1 A_1$	+ $\nu_2 A_2$	→ $\nu_3 A_3$	+ $\nu_4 A_4$
$t_I=0$	$n°_1$	$n°_2$	$n°_3$	$n°_4$
t_{II}	$n_1=n°_1-\nu_1\xi$	$n_2=n°_2-\nu_2\xi$	$n_3=n°_3+\nu_3\xi$	$n_4=n°_4+\nu_4\xi$

La variation de l'enthalpie entre les deux états I et II:

$$\Delta H_{I\rightarrow II} = H_{II} - H_I$$

Si $H_m(Ai)$ *est enthalpie molaire des constituants: réactif ou produit Ai, on aura :*

$H_{II} - H_I = [n_1.H_m(A_1) + n_2.H_m(A_2) + n_3.H_m(A_3) + n_4.H_m(A_4)] - [n°_1.H_m(A_1) + n°_2.H_m(A_2) + n°_3.H_m(A_3) + n°_4.H_m(A_4)]$

$H_{II} - H_I = \xi [\nu_3 H_m(A_3) + \nu_4 H_m(A_4) - \nu_1 H_m(A_1) - \nu_2 H_m(A_2)]$

La grandeur $\Delta_r H_T = \nu_3 H_m(A_3) + \nu_4 H_m(A_4) - \nu_1 H_m(A_1) - \nu_2 H_m(A_2)$ *est l'enthalpie de réaction à T et P constantes.*

La chaleur échangée par un système réactionnel pour un état d'avancement donné est :

$$\Delta H_T = Q_p = \xi . \Delta_r H_T$$

$\Delta_r H_T$ *est l'enthalpie de réaction à la température T par unité d'avancement (pour* $\xi = 1mol$*).*

2-Chealeur de réaction à P ou V constants

Chaleur de réaction à P constante: $Q_p = \xi . \Delta_r H_T$

Chaleur de réaction à V constant: $Q_v = \xi . \Delta_r U_T$

Une réaction est exothermique si elle fournit de la chaleur au milieu extérieur.
$Q<0$
Une réaction est endothermique si elle reçoit de la chaleur du milieu extérieur.
$Q>0$

L'expression $Q_P = Q_v + \Delta (n_g RT)$ *s'écrit dans le cas d'une réaction faisant intervenir des gaz:*

$$\Delta_r H_T = \Delta_r U_T + (\Delta \nu_g) RT$$

Car $\Delta n_g = \xi \Delta \nu_g$ *avec :* $\Delta \nu_g = [\Sigma \nu_j (produit(g) - \Sigma \nu_i (réactif(g)]$

Dans le cas d'un système **hétérogène**, *la variation du volume des phases condensées (solide ou liquide) est très faible devant celui des gaz. Seuls les constituants gazeux interviennent, donc, dans le calcul de* $\Delta \nu_g$.

Réactions en phases condensées : Dans le cas où tous les constituants du système sont à l'état solide ou liquide on a : $Q_P = Q_v$

Exemples

$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$ $\quad \Delta \nu_g = 1-(2+1) = -2$

$$\Delta_r H_T = \Delta_r U_T - 2RT$$

$2Na(S) + C(gr) + 3/2\,O_2(g) \rightarrow Na_2CO_3(s)$ $\quad \Delta \nu_g = 0-(3/2) = -3/2$ $\quad (gr : graphite)$

$$\Delta_r H_T = \Delta_r U_T - 3/2\,RT$$

$C(gr) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta \nu_g = 1-1=0$ $\quad \Delta_r H_T = \Delta_r U_T$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Exercice

Calculer la chaleur échangée à P cte lorsqu'on fait réagir 4mol de H_2 et 2mol de O_2 gazeux pour donner H_2O liquide en utilisant l'une ou l'autre des deux façons d'écrire l'équation de la réaction.

$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ $\quad \Delta rH1 = -570,4\ kJ/mol$

$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\quad \Delta rH2 = -285,2\ kJ/mol$

Corrigé

Réaction 1: $\xi_{max1} = 2mol$ *Réaction 2:* $\xi_{max2} = 4mol$

La quantité de chaleur dégagée est:

$$Q_p = \xi_1 . \Delta_r H_1 = (2).(-570,4) = -1140,8kJ$$

ou bien

$$Q_p = \xi_2 . \Delta_r H_2 = (4).(-285,2) = -1140,8kJ$$

Exercice

Calculer la chaleur libérée lors de la formation de 1,5kg d'eau liquide à T = 298K et P = 1bar, selon la réaction:

$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$

Calculer la variation de l'énergie interne standard de la réaction $\Delta_r U°_{298K}$.

On donne: *Enthalpie standard de la réaction* $\Delta_r H°_{298K} = -570,4\ kJ.mol^{-1}$

$M_{H2O} = 18g.mol^{-1}$

Corrigé

	$2H_2(g)$	+ $O_2(g)$	→ $2H_2O(l)$
t_0	$n°_1$	$n°_2$	0
t_f	$n°_1 - 2\xi_f$	$n°_2 - \xi_f$	$2\xi_f$

$2\xi_f = m/M = 1500/18 \rightarrow \xi_f = 41,66\ mol.$

La quantité de Chaleur libérée à pression constante est:

$Q_p = \xi_f \Delta_r H°_{298K} = -23766,7\ kJ$

$\Delta_r U°_{298K} = \Delta_r H°_{298K} - (\Delta v_g)RT$

$\Delta v_g = 0-3 = -3$

$\Delta_r U°_{298K} = [-570,4] - [(-3).8,31.10^{-3}.298]$

$\Delta_r U°_{298K} = -563\ kJ.mol^{-1}$

III-Conventions:

$\Delta_r H_T$ *vérifie les conditions:*

- ✓ *Elle correspond à une équation bilan donnée.*

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ $\quad \Delta_r H_T = -889,1\ kJ.mol^{-1}$

$1/2CH_4(g) + O_2(g) \rightarrow 1/2CO_2(g) + H_2O(l)$ $\quad \Delta_r H_T = (-889,1/2)\ kJ.mol^{-1}$

- ✓ *L'enthalpie de la réaction inverse est égale à l'opposé de l'enthalpie de la réaction directe.*

$CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow CH_4(g) + 2\ O_2(g)$ $\quad \Delta_r H'_T = -(-889,1)\ kJ.mol^{-1}$

- ✓ *L'état physique des réactifs et des produits doit être précisé dans l'équation de réaction.*
- ✓ *Réaction réalisée à T: les réactifs et les produits sont pris à T.*

IV- Etat standard

L'étude de l'évolution d'un système réel se fait par comparaison avec un système fictif associé appelé système standard

- *Pour un gaz ou un mélange gazeux, l'état standard est celui du gaz parfait « PV=nRT »à la pression P = 1bar et à la température T.*
- *Pour un constituant en phase condensée (liquide ou solide) , l'état standard est celui du corps pur dans le même état physique à la température T et à P =1bar .*
- *L'état standard de référence d'un élément chimique est l'état standard du corps pur simple le plus stable, dans son état physique le plus stable à la température T et P = 1bar .*

1bar = 10^5Pa ($1N/m^2$) et 1atm = 1.013bar

Etat standard de référence de quelques éléments à T = 25°C:
Gaz: $O_2(g)$, $Cl_2(g)$, $H_2(g)$…
Liquides: $Br_2(l)$, $Hg(l)$…
Solides: C(graphite), S(s), Fe(s), Cu(s) …

Résumé
Etat standard

- *Gaz* → *gaz parfait , P = 1bar , Tqq.*
- *liquide ou solide* → *corps pur, P =1bar, Tqq.*

L'état standard de référence → *Corps pur, état simple le plus stable (le plus abondant) état physique le plus stable P = 1bar ,Tqq.*

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Il existe plusieurs états standard qui correspondent aux différentes valeurs de T choisies (pour P = 1bar).

V- Enthalpies standard de réaction

Les tables thermodynamiques donnent les valeurs des enthalpies standard de réaction, c'est-à-dire correspondant aux réactions avec réactifs et produits pris à l'état standard, c'est-à-dire à l'état de corps purs sous la pression de 1bar et à une température T (généralement 298K).

VI- Exemples de réactions

1-Réaction standard de formation d'un corps pur

C'est la réaction qui conduit à la formation d'une mole du corps pur dans son état standard (sous P = 1 bar) et à la température T à partir des corps simples qui le composent pris dans leur état standard de référence (à l'état le plus stable à P = 1 bar et à la température T).

L'enthalpie standard de cette réaction à T est l'enthalpie standard de formation du corps pur. Son symbole est: $\Delta_f H^0_T\ (kJ.mol^{-1})$

Exemples (à 298 K et P = 1bar)

$H_2\ (g) + 1/2O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (g)$ $\quad \Delta_f H^0_{298K}(H_2O, g)$

$H_2\ (g) + 1/2O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l)$ $\quad \Delta_f H^0_{298K}(H_2O, l)$

$Fe(s) + 2S(s) \rightarrow FeS_2(s)$ $\quad \Delta_f H^0_{298K}(FeS_2, s)$

L'enthalpie de formation des corps simples dans leur état standard de référence à une température T, est égale à zéro.

Exemple $\quad \Delta_f H^0_T(O_2, g) = 0$ *quelque soit T.*

Les réactions suivantes sont-elles des réactions standard de formation à 25°C?

$2\ H\ (g) + O\ (g) \rightarrow H_2O(g)$ $\quad (1)$

$C(S) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\quad (2)$

$CO\ (g) + 1/2O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$ $\quad (3)$

$H_2(g) + 2C\ (g) \rightarrow C_2H_{2(g)}$ $\quad (4)$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

$2Na(S) + C(gr) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow Na_2CO_3(s)$ (5)

Corrigé

(1) non, car H (g) et O (g) ne sont pas les états stables pour les éléments hydrogène et oxygène à P=1bar et T = 298K.
(2) oui, en précisant le carbone à l'état graphite qui est la variété la plus stable à P=1bar et T = 298K.
(3) non, car CO n'est pas un corps simple, c'est un corps composé.
(4) non, car l'état atomique et gazeux du carbone n'est pas l'état le plus stable à P=1bar et T = 298K.
(5) Oui.

2-Réaction standard de combustion:

La combustion est une réaction d'oxydation exothermique ($Q<0$) d'un combustible par un comburant (dioxygène O_2 pur ou air), (Déclenchée par une étincelle donnant l'énergie d'activation).

Exemples:

- Butane (combustible) + air (comburant)
- Chalumeau à acétylène brûlant en présence de dioxygène pur comprimé: La température de la flamme peut dépasser 3 000 °C.

Exemple de réactions

- $CH_4(g)+2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)+2H_2O(l)$ $\quad \Delta_c H^0_T(CH_4, g)$
- $C_6H_5CO_2H(s)+15/2\ O_2(g) \rightarrow 7CO_2(g)+3H_2O(l)$ $\quad \Delta_c H^0_T(C_6H_5CO_2H,S)$
- $H_2S(g) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g) + SO_2(g)$ $\quad \Delta_c H^0_T(H_2S, g)$

Exercice

Que représente les enthalpies standard des réactions suivantes?

(1) $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g)+2H_2O(l)$
(2) $C(S) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$
(3) $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$
(4) $S(S) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Corrigé

(1)$\Delta_r H^0_T = 2\Delta_c H^0_T\ (C_2H_2, g)$
(2)$\Delta_c H^0_T\ (C, s)$ ou $\Delta_f H^0_T\ (CO_2, g)$
(3)$\Delta_c H^0_T\ (H_2, g)$ ou $\Delta_f H^0_T\ (H_2O, l)$
(4)$\Delta_c H^0_T\ (S, s)$ ou $\Delta_f H^0_T\ (SO_2, g)$

3-Enthalpie standard de liaison ou Energie de Liaison

C'est la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une mole de liaisons à partir des atomes isolés à l'état gazeux , sous une pression de 1bar à la température T.

$\Delta_l H°$ *est négative car la formation d'une liaison est toujours exothermique.*

$2N_{(g)} \rightarrow N_{2(g)}$ $\Delta rH°_{298K} = \Delta_l H°\ (N\equiv N) = -940 kJ.mol^{-1}$

$2H_{(g)} + O_{(g)} \rightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta rH°_{298K} = 2.\Delta_l H°(O\text{-}H) = 2(-463) kJ.mol^{-1}$

On définit l'énergie de dissociation d'une liaison chimique comme étant l'énergie qu'il faut fournir pour casser cette liaison : $\Delta_{diss} H° = -\Delta_l H°$

Unité: $kJ.mol^{-1}$

VII- Détermination de chaleur de réaction

1-Méthode expérimentale: Calorimétrie

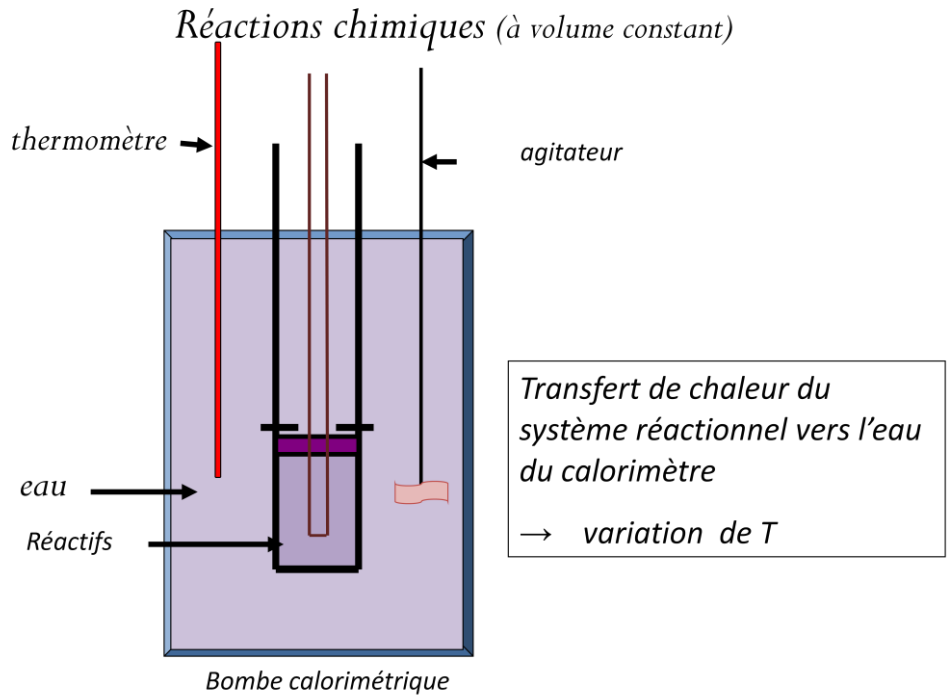
Les chaleurs de réactions sont souvent déterminées expérimentalement par des mesures calorimétriques à P constante ou à V constant

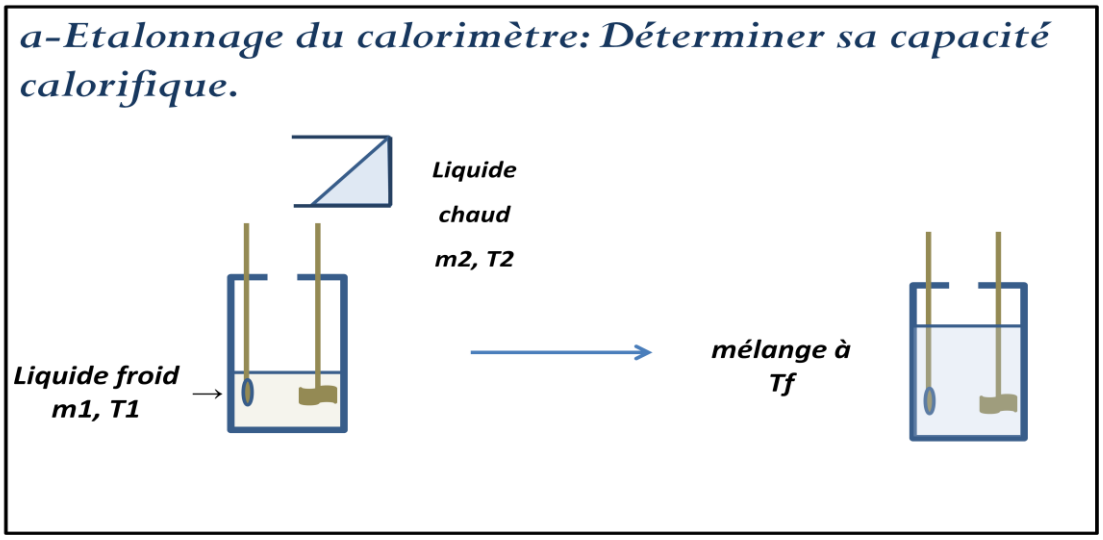
(à V = cte ***on a une*** *bombe calorimétrique)*

Calorimètre : C' est un récipient thermiquement isolé de l'extérieur. La chaleur produite par la réaction sert à élever la température du système.

La mesure de chaleur de réaction par calorimétrie s'applique aux réactions rapides, totales, uniques et exothermiques.

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

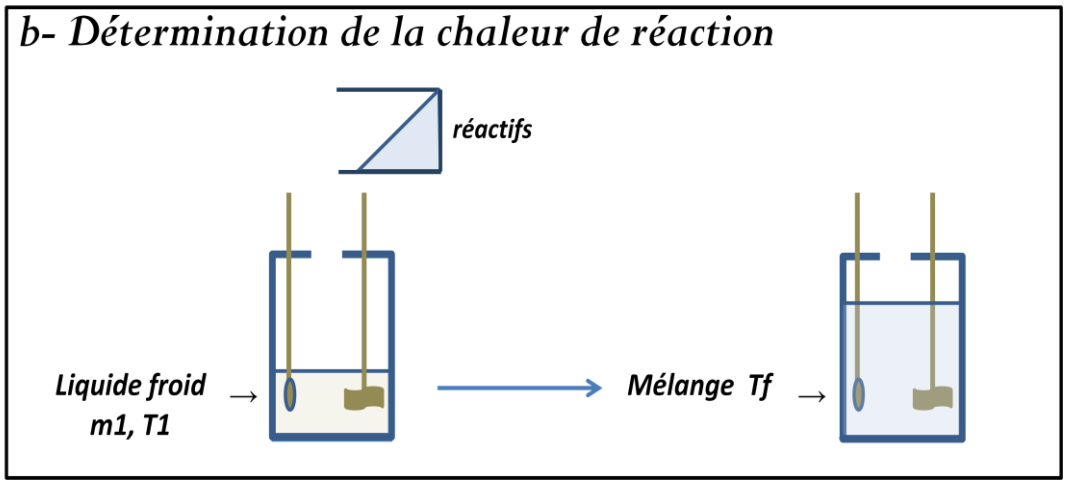




Paroi adiabatique $\rightarrow \Sigma Qi = 0$ *(pertes de chaleur négligeables)*

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) + (C_{cal}) (T_f - T_1) = 0$$

C_{cal} : *Capacité calorifique du calorimètre.*



Paroi adiabatique $\rightarrow \Sigma Qi = 0$

Si la quantité de chaleur absorbée par les produits de réaction est négligeable, on a:

$$Q_{Syst.réact} + m_1 c_1 (T_f - T_1) + (C_{cal})(T_f - T_1) = 0$$

$Q_{Syst.réact}$: *quantité de chaleur dégagée par le système réactionnel.*

Réaction à P cte: $Q_{Syst.réact} = \Delta H = \xi \Delta_r H$

Réaction à V cte: $Q_{Syst.réact} = \Delta U = \xi \Delta_r U$

2-Méthodes indirectes utilisant la loi de Hess

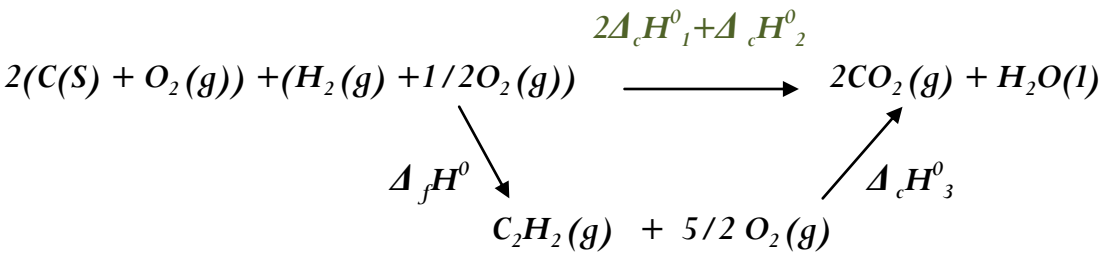
2-1-Cycle de transformations (Diagramme de Hess)

Loi de Hess :

L'enthalpie standard d'une réaction est la combinaison linéaire des enthalpies standard des réactions qui la constituent.

Exemple: *Déterminer de l'enthalpie standard de formation de l'acétylène gazeux en utilisant les chaleurs de combustions de C(s) ,* $H_2(g)$ *et de* $C_2H_2(g)$*:*

$C(S) + O_2(g)$	$CO_2(g)$	$\Delta_c H^0_1$
$H_2(g) + 1/2 O_2(g)$	$H_2O(l)$	$\Delta_c H^0_2$
$C_2H_2(g) + 5/2\ O_2(g)$	$2CO_2(g) + H_2O(l)$	$\Delta_c H^0_3$
$2C(S) + H_2(g)$	$C_2H_2(g)$	$\Delta_f H^0$



On a alors : $2\Delta_c H^0_1 + \Delta_c H^0_2 = \Delta_f H^0 + \Delta_c H^0_3$

D'où : $\Delta_f H^0 = 2\Delta_c H^0_1 + \Delta_c H^0_2 - \Delta_c H^0_3$

2-2-Combinaison de réactions

Exemple :

Trouver l'enthalpie standard de la réaction suivante:

R: $C(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO(g)$ $\quad \Delta_r H°$

en utilisant les réactions suivantes:

R_1: $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta_r H_1°_{298K} = -393,5\ kJ.mol^{-1}$

R_2: $CO_2(g) \rightarrow CO(g) + 1/2O_2(g)$ $\quad \Delta_r H_2°_{298K} = 283\ kJ.mol^{-1}$

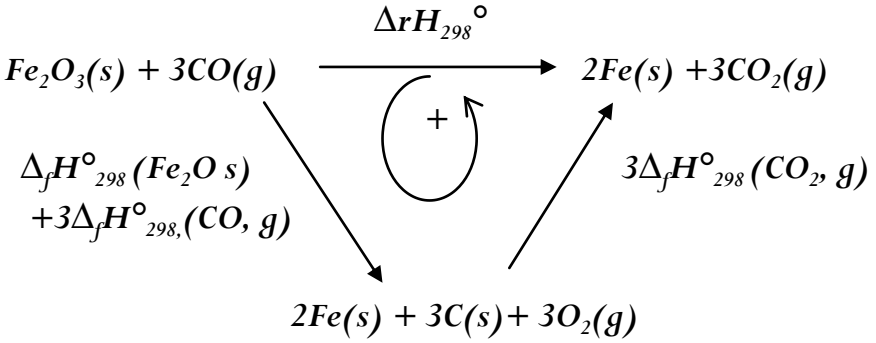
R_1+R_2: $C(s) + O_2(g) + CO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + CO(g) + 1/2O_2(g)$

$\Delta_r H° = \Delta_r H_1° + \Delta_r H_2° = -393,5 + 283$

$= -110,5\ kJ.mol^{-1}$

2-3-Utilisation des enthalpies standard de formation

On peut déterminer les enthalpies de réaction en utilisant les enthalpies standards de formation.



$\Delta_f H°_{298,}(Fe_2O_3(s) + 3\Delta_f H°_{298}(CO, g) + \Delta_r H°_{298} - 3\Delta_f H°_{298,}(CO_2, g) - 2\Delta_f H°_{298,}(Fe, s) = 0$

$\Delta_r H°_{298} = 3\Delta_f H°_{298,CO2(g)} + 2\Delta_f H°_{298,Fe(S)} - \Delta_f H°_{298,Fe2O3(s)} - 3\Delta_f H°_{298,CO(g)}$

On déduit que : $\Delta_r H° = \sum \nu i\ \Delta_f H°(produits) - \sum \nu j\ \Delta_f H°(réactifs)$

Cette expression peut être utilisée sans faire le cycle de transformations.

2-4-Utilisation des enthalpies standard de combustion

$\Delta_r H° = \sum \nu i\ \Delta_c H°(réactifs) - \sum \nu j\ \Delta_c H°(produits)$

Exemple:

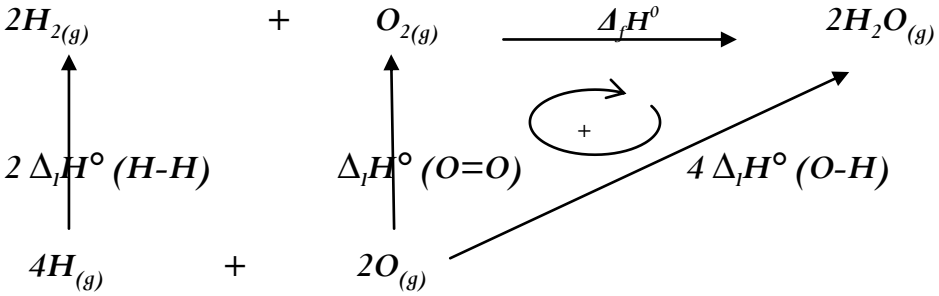
$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH3OH_{(l)}$

$\Delta_r H° = \Delta_c H°(CO,g) + 2\ \Delta_c H°(H_2,g) - \Delta_c H°\ (CH_3OH, l)$

2-5-Utilisation des énergies de liaison

a- Dans le cas d'une réaction ne faisant intervenir que des corps <u>à l'état gazeux</u>, l'enthalpie de réaction est donnée par l'expression:

$\Delta_r H^0 = \sum \Delta_l H^0$ *formées* $- \sum \Delta_l H^0$ *rompues (produits et réactifs gazeux)*



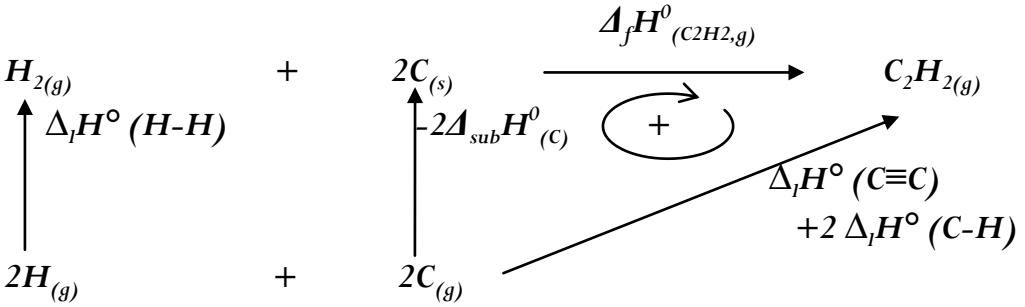
En appliquant la loi de Hess:

$2\ \Delta_l H°\ (H\text{-}H) + \Delta_l H°\ (O{=}O) + \Delta_f H^0 - 4\ \Delta_l H°\ (O\text{-}H) = 0$

$\Delta_f H^0 = 4\ \Delta_l H°\ (O\text{-}H) - 2\ \Delta_l H°\ (H\text{-}H) - \Delta_l H°\ (O{=}O)$

b-Si l'un des constituants se présente à l'état solide ou liquide, il faut tenir compte de sa transformation en gaz.

<u>Exemple:</u>



www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

$-2\Delta_{sub}H^0_{(C)} + \Delta_l H°(H\text{-}H) + \Delta_f H^0_{(C2H2,g)} - \Delta_l H°(C\equiv C) - 2\,\Delta_l H°(C\text{-}H) = 0$

$\Delta_f H^0(C2H2, g) = \Delta_l H°(C\equiv C) + 2\,\Delta_l H°(C\text{-}H) - \Delta_l H°(H\text{-}H) + 2\,\Delta_{sub}H^0_{(C)}$

L'énergie d'une liaison dépend de son environnement dans la molécule, et varie légèrement d'une molécule à l'autre.

Les valeurs des enthalpies de liaison, données par les tables thermodynamiques, sont des <u>valeurs moyennes</u> sur plusieurs molécules. Par conséquent, le calcul des enthalpies de réactions $\Delta_r H^0$ à partir des énergies de liaisons donnent des résultats <u>moins précis</u> que ceux déterminés à partir des enthalpies de formation ou de combustions. Celles-ci sont, souvent, déterminées expérimentalement et pour une substance donnée.

Exemple:

$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH3OH_{(l)}$

1: $\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298(CH3OH,l)} - \Delta_f H^0_{298,CO(g)} - 2\Delta_f H^0_{298,H2(g)} = -128,3kJ/mol$

2: $\Delta_r H^0_{298} = \Delta_c H^0_{298,CO(g)} + 2\Delta_c H^0_{298,H2(g)} - \Delta_c H^0_{298,CH3OH(l)} = -127,5kJ/mol$

3: $\Delta_r H^0_{298} = 3\Delta_l H^0(C\text{-}H) + \Delta_l H^0(C\text{-}O) + \Delta_l H^0(O\text{-}H)$
$-2\Delta_l H^0(H\text{-}H) - \Delta_l H^0(C=O) - \Delta_v H^0_{298,CH3OH}$
$= -150,9kJ/mol$

$\Delta_r H^0_{298}$ *calculée dans les cas 1 et 2 sont voisines , mais, dans le cas 3 la valeur est un peu différente.*

VIII-Effet de la température

L' enthalpie d'une réaction est définie pour une température donnée T.

On peut déterminer la valeur de l'enthalpie de cette réaction à une autre température T' par la construction d'un diagramme de Hess:

Si les chaleurs molaires sont indépendantes de la température, l'expression de $\Delta_r H°_T$ sera:

$$\Delta_r H°_T = \Delta_r H°_{T'} + [\,[\nu_C Cp(C) + \nu_D Cp(D)\,] - [\,\nu_A Cp(A) + \nu_B Cp(B)\,]\,](T-T')$$

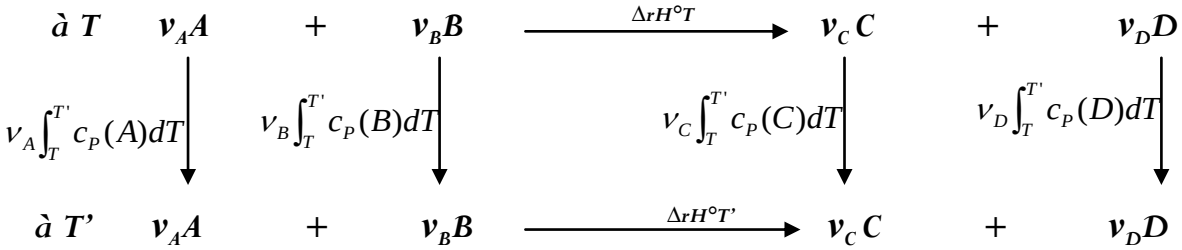
$\Sigma \nu_j c_p$(produit j) $\Sigma \nu_i c_p$(réactif i))

$$\Delta_r H°_T = \Delta_r H°_{T'} + \Delta_r Cp° \Delta T$$

C'est la loi de KIRCHHOFF (sans changement d'état physique des constituants).

$$\begin{array}{lcccccc} \text{à } T & \nu_A A & + & \nu_B B & \xrightarrow{\Delta rH°T} & \nu_C C & + & \nu_D D \\ & \uparrow & & & & \downarrow & & \\ \text{à } T' & \nu_A A & + & \nu_B B & \xrightarrow{\Delta rH°T'} & \nu_C C & + & \nu_D D \end{array}$$

Cp(A), Cp(B), Cp(C) et Cp(D) sont les chaleurs molaires à pression constante des constituants.



Cp(A), Cp(B), Cp(C) et Cp(D) sont les chaleurs molaires à pression constante de constituants.

L'enthalpie molaire de combustion de méthane à 25°C et P = 1bar est égale à -212,8 kcal.

Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane à P = 1bar et à T= 1273 K.

CH4 (g) + 2O2 (g) → CO2 (g) + 2H2O(l)

On donne les chaleurs molaires (supposées constantes entre 298 et 1273K) des corps suivants :

Cp (CH4, g) = 13,2 cal mol^{-1} K^{-1}

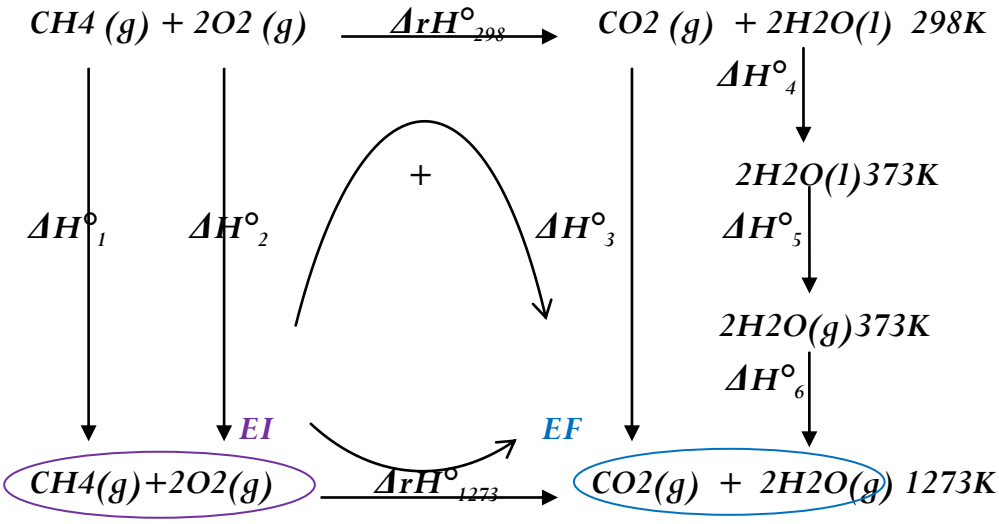
Cp (O2, g) = 7,6 cal. mol^{-1} K^{-1}

Cp (CO2, g) = 11,2 cal mol^{-1} K^{-1}

Cp (H2O,g) = 9,2 cal. mol^{-1} K^{-1}

Cp (H2O, l) = 18,0 cal mol^{-1} K^{-1}

Δ_vH°, 373(H2O, l) = 9,7 kcal.mol^{-1}



www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

$$\Delta rH°_{1273} = -(\Delta H°_1 + \Delta H°_2) + \Delta rH°_{298} + (\Delta H°_3 + \Delta H°_4 + \Delta H°_5 + \Delta H°_6)$$

$$\Delta H_1^0 = \int_{298}^{1273} Cp_{(CH4(g))} dT$$

$$\Delta H_2^0 = 2\int_{298}^{1273} Cp_{(O2(g))} dT$$

$$\Delta H_3^0 = \int_{298}^{1273} Cp_{(CO2(g))} dT$$

$$\Delta H_4^0 = 2\int_{298}^{373} Cp_{(H2O(l))} dT$$

$$\Delta H_5^0 = 2\Delta_{vap} H^0_{373(H2O)}$$

$$\Delta H_6^0 = 2\int_{373}^{1273} Cp_{(H2O(g))} dT$$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Thermochimie

Chapitre 3

Application du Deuxième Principe de la Thermodynamique à la Réaction Chimique

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Le premier principe de la thermodynamique exige la constance de l'énergie totale d'un système isolé, mais ne permet pas de prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système.

I –Spontanéité et probabilité

I-1- Transformation spontanée

C'est une transformation qui a lieu sans intervention extérieure (en particulier, sans apport d'énergie). Elle a une tendance naturelle à se produire et ne peut se faire que dans un sens (sens unique).

L'état initial n'est pas un état d'équilibre. Une transformation spontanée se fait vers l'état le plus probable que puisse prendre le système.

Elle peut être rapide ou lente. C'est une transformation irréversible.

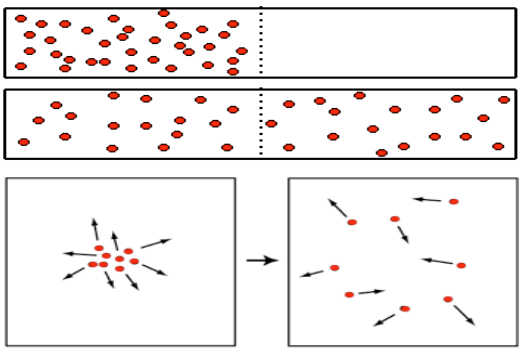
La transformation inverse est non spontanée c'est-à-dire qu'elle est impossible sans intervention du milieu extérieur.

I-2- spontanéité et désordre

On peut remarquer que les états les plus probables sont les états les plus désordonnés. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre.

Exemple :

Expansion d'un gaz dans une enceinte vide:



- *Les transformations réelles sont toujours irréversibles.*
- *L'irréversibilité est due à la non-homogénéité des grandeurs intensives de système.*
- *Les chocs entre les particules constituant le système amènent le système à un état d'homogénéité et de désordre maximal.*

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

II-L'entropi e et le deuxième principe

II-1- Entropie

Il existe une fonction d'état S appelée entropie, qui lors d'une transformation au sein d'un système et le milieu extérieur traduit le sens de l'évolution (ordre ⟶ désordre).
La variation de cette entropie entre deux états A et B est formulée par:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Unité de S: $J.K^{-1}.(mol^{-1})$

II-2- Enoncé du deuxième principe

Au cours d'une transformation spontanée, l'entropie de l'univers (système + milieu extérieur), ne peut pas diminuer. Elle reste constante si la transformation est réversible. Elle augmente si la transformation est irréversible.

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

L'entropie est une mesure du désordre du système :
si le désordre augmente S augmente et $\Delta S > 0$,
si le désordre diminue S diminue et $\Delta S < 0$.

Comme les transformations naturelles (spontanées), ne se font jamais dans des conditions réversibles, l'entropie de l'univers ne peut qu'augmenter.

transformations naturelles ⟶ $\Delta S_{univ} > 0$
(irréversibles) (S_{univ} ↗)

Contrairement à l'énergie, l'entropie ne se conserve pas, elle se crée si la transformation est irréversible: $\Delta S_{univ} = \Delta_i S \geq 0$

Au cours d'une transformation du système de l'état 1 à l'état 2,

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} = (S_2 - S_1) + \Delta S_{ext} = \Delta_i S \geq 0$$

L'entropie créée au cours d'une transformation irréversible $\Delta_i S$ *peut s'exprimer par:*

$$\Delta_i S = \frac{Q_{rev}}{T} - \frac{Q_{irrev}}{T}$$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Où Q_{rev} est la chaleur échangée au cours de la transformation supposée réversible, et Q_{irrev} la chaleur échangée au cours de la transformation réelle irréversible.

Condition de spontanéité : $\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} > 0$

III- Entropie absolue

Contrairement à l'énergie interne et l'enthalpie, qui ne peuvent être définies que d'une façon relative, l'entropie d'un corps pur peut être calculée de façon absolue.
L'origine est choisie sur la base de la signification physique de l'entropie: A 0 K, tous les corps purs sont à l'état solide sous une forme cristalline parfaitement ordonnée.

A la température de 0 K, l'entropie des corps purs est nulle.

III-1-Variation de l'entropie avec la température

Cas d'échauffement sans changement d'état

L'élévation de la température provoque l'augmentation de l'agitation thermique des molécules, et donc, l'augmentation du désordre. Par conséquent, l'entropie augmente:

Si T ↗ → désordre ↗ → S↗ → ΔS>0

Si l'augmentation de la température se fait à pression constante, la chaleur échangée sera:

$$Q_p = n.\int_{T1}^{T2} C_P.dT$$

Et la variation d'entropie sera:

$$\Delta S = \int_{T1}^{T2} \frac{n.Cp.dT}{T}$$

(dans le cas de V = Cte, on remplace Cp par Cv)

Cas de changement d'état (à la température du changement d'état)

Le changement d'état est accompagné d'une variation de l'entropie, puisque le désordre augmente dans le sens: Solide → liquide → gaz.

Fusion: $S \rightarrow L$ $\quad \Delta S = \Delta_f H / T_f$
Ebullition: $L \rightarrow G$ $\quad \Delta S = \Delta_{éb} H / T_{éb}$
Sublimation : $S \rightarrow G$ $\quad \Delta S = \Delta_{sub} H / T_{sub}$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

$\Delta_f H$, $\Delta_{éb} H$ et $\Delta_s H$ sont les chaleurs latentes de changement d'état.
T_f, T_{eb} et T_s sont les températures de fusion, d'ébullition ou de sublimation.

III-2-Calcul de l'entropie absolue

L'entropie absolue d'un corps pur à une température quelconque est calculée en tenant compte des termes dus à l'échauffement et des termes dus aux changements d'état:

$$S_A^0(T_1) = S_A^0(0K) + \int_0^{T_K} \frac{Cp_{A(E1)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_k H^0}{T_k} + \int_{T_K}^{T_1} \frac{Cp_{A(E2)}(T)}{T} dT$$

Avec: $S_A^0(0K) = 0$
k: transition de phase = changement d'état (fusion, vaporisation…).
E_1 , E_2 : différents états physiques.
(Aux basses températures, les Cp sont fonctions de T selon une loi en T^3)

Exemple: $S°_{473,H2O(g)}$

$$H_2O_{(l)}\ (298) \rightarrow H_2O_{(l)}\ (373) \rightarrow H_2O_{(g)}\ (373) \rightarrow H_2O_{(g)}\ (473)$$

$$S^0_{473,H2O(g)} = S^0_{298,H2O(l)} + \int_{298}^{373} \frac{Cp^0_{H2O(l)}}{T} dT + \frac{\Delta_{éb} H^0}{373} + \int_{373}^{473} \frac{Cp^0_{H2O(g)}}{T} dT$$

VI- Entropie de réaction chimique

IV-1-Calcul de l'entropie standard d'une réaction

$$v_a A + v_b B \rightarrow v_c C + v_d D$$

On a: $\Delta_r S°_T = (v_c S°_T(C) + v_d S°_T(D) - (v_a S°_T(A) + v_b S°_T(B)$

$$\Delta_r S°_T = \sum v_i S°_{iT}(\text{produits}) - \sum v_j S°_{jT}(\text{réactifs})$$

Attention:
Même les corps simples ont une entropie S° non nulle (à T>0 K).
$S°_{298,Al(s)} = 28,3 J.mol^{-1}.K^{-1}$
$S°_{298,O2(g)} = 205,0 J.mol^{-1}.K^{-1}$

IV-2- Prévision du signe de $\Delta_r S°_T$

On peut prévoir d'une façon qualitative le signe de l'entropie standard de réaction sachant que le désordre augmente lors du passage de l'état solide à l'état liquide puis à l'état gazeux.

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Exemple :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)} \qquad \Delta rS°298 = -198.7J.K\text{-}1.mol\text{-}1$$

Dans cette réaction, 4moles de gaz (réactifs) ⟶ 2moles de gaz (produits), le désordre diminue car le nombre de moles de gaz diminue, et donc $\Delta_r S<0$

$$C_{(S)} + O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta_r S°_{298} = 2.9J.K^{-1}.mol^{-1}$$

La variation du nombre de moles de gaz est nulle, ce qui correspond à une variation très faible d'entropie.

IV-3- Conditions de température pour qu' une réaction soit spontanée

La réaction peut avoir lieu spontanément si : $\Delta_r S° + \Delta S°_{ext} > 0$ (1)

- $\Delta_r S° = \sum \nu_i S°_i$ (produits) - $\sum \nu_j S°_j$(réactifs)(calculée à 298K)
- $\Delta S°_{ext} = -\Delta_r H°/T$ ($\Delta_r H° = \sum \nu_i \Delta_f H°_i$ (produits) - $\sum \nu_j \Delta_f H°_j$(réactifs)

La variation de l'entropie de l'extérieur $\Delta S°_{ext}$ est liée au transfert de chaleur entre le système et l'extérieur :

D'après (1), on a : $(\Delta_r S° - \Delta_r H°/T) > 0$ à T

Donc :

$$\Delta_r S°_T > \Delta_r H°_T / T)$$

IV-4-Entropie standard de formation $\Delta_f S°_T$

C'est la variation d'entropie standard qui accompagne la formation d'une mole d'un composé à partir de ses constituants pris dans leur état standard de référence.

IV-5-Variation de l'entropie de réaction en fonction de la température :

Cas sans changement d'état

A pression constante : $dS = C_P\, dT / T$

A P=1atm: $\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{To}^0 + \int_{To}^{T} \Delta C_P \frac{dT}{T}$

Par intégration en considérant les C_P constantes on obtient :

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{To}^0 + \Delta C_P Ln\frac{T}{T_0}$$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

On fait très souvent l'approximation de négliger la variation de S avec T.

Cas avec changement d'état

Dans ce cas il y'aura des termes supplémentaires dus aux variations d'entropie accompagnant les changements d'état physique.

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Thermochimie

CHAPITRE 4

Enthalpie libre
Equilibres chimiques

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

L'enthalpie libre Equilibres chimiques

I-L'enthal pie libre-Critères d'évolution

II-Calcul de l'enthalpie libre et de ses variations

II-1-Enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G°_T$

II-2-Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G°_T$

III-L'enthalpie libre molaire- Equilibre chimique.

III-1-variation de l'enthalpie libre molaire avec la pression

III-2- Equilibre chimique

III-3- Relation entre la constante d'équilibre et la variation d'enthalpie libre standard

III-4-Lois de déplacement d'équilibre

III-4-1-Principe de Le Chatelier

III-4-2-Variation de K_p avec T- Loi de Vant'Hoff

III-4-3- Influence de la pression (à T cte)

III-4-4- Influence de la composition

III-4-5- Influence de l'introduction d'un gaz inerte à T constante

III-5- Variance

I- L'enthalpie libre

Au cours d'une transformation spontanée, qui a lieu à pression constante, on a

$$\Delta H_{syst} = -\Delta H_{ext}.$$

Et si la température est constante,

$$\Delta S_{ext} = \Delta H_{ext} / T = -\Delta H_{sys} / T$$

La condition de spontanéité : $\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} > 0$, *peut s'écrire sous la forme :*

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} - \Delta H_{sys} / T > 0,$$

Ou sous la forme:

$$T\Delta S_{syst} - \Delta H_{sys} > 0 \quad ou \quad \Delta H_{sys} - T\Delta S_{syst} < 0$$

On pose

$$\Delta G = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{syst}$$

On définit alors un fonction d'état appelée enthalpie libre ou fonction de Gibbs:

$$G = H - TS$$

Unité de G : J (mol^{-1})

Au cours d'une transformation spontanée à pression et température constantes, l'enthalpie libre d'un système diminue.
Lorsque sa valeur atteint une valeur minimale, le système sera à un état d'équilibre.

Critères d'évolution (à P=Cte et T=Cte)

Si $\Delta_r G > 0$:

Réaction thermodynamiquement défavorisée (n'est pas possible)

Réaction non spontanée

Si $\Delta_r G < 0$:

Réaction thermodynamiquement favorisée(possible)

Réaction spontanée

Si $\Delta_r G = 0$:

On est à l'état d'équilibre il n'y a pas d'évolution du système.

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Exemple **:**

l'ozone se forme dans les hautes couches de l'atmosphère terrestre à partir de l'oxygène sous l'action du rayonnement ultraviolet :

$$3/2\ O_{2(g)} \longrightarrow O_{3(g)} \qquad \Delta_r G°_{298} = +164\ kJ/mol$$

à pression atmosphérique et 298°K, on a : $\Delta_r G°_{298} = +164\ kJ/mol > 0$

La réaction de formation de l'ozone n'est pas spontanée à P=1atm et T=298K, et elle nécessite de l'énergie. Cette énergie vient de l'extérieur : du rayonnement ultra violet.

II- Le calcul des variations de l'enthalpie libre .

II-1- Enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G°_T$

C'est la variation d'enthalpie libre qui accompagne la formation d'une mole d'un composé à partir de ses constituants pris dans leur état standard de référence.

$$\Delta_f G°_T = \Delta_f H°_T - T\Delta_f S°_T$$

II-2- Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G°_T$

Elle peut être calculée à partir des deux expressions :

- $\Delta_r G°_T = \Delta_r H°_T - T\Delta_r S°_T$
- $\Delta_r G°_T = \sum \nu_i \ \Delta_f G°_T(produits_i) - \sum \nu_j \Delta_f G°_T(réactifs_j)$

Avec $\Delta_f G°_T = \Delta_f H°_T - T.\Delta_f S°_T$ *pour chaque réactif et produit de réaction.*

III- L'enthalpie libre molaire - Equilibre

III-1-Variation de l'enthalpie libre molaire avec la pression

Au cours d'une transformation, la pression du système peut subir des variations.

Ces variations n'ont pas d'influence sur l'état des phases condensées. Par contre, dans le cas de gaz, l'effet de la pression est très important.

L'enthalpie libre G s'exprime en fonction des autres fonctions thermodynamiques par la relation :

$$G = H - T.S = U + P.V - T.S$$

$$dG = dU + P.dV + V.dP - T.dS - S.dT$$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

or $dW = -P.dV$ ***et*** $dQ = T.dS$ *pour un processus réversible.*

soit : $dU = dQ - P.dV = T.dS - P.dV$; $dG = V.dP - S.dT$

Pour une transformation isotherme, on peut écrire :

$$dG = V.dP$$

Pour une variation finie de la pression de P_1 *à* P_2*:*

$$G_T^{P2} - G_T^{P1} = \int_{P1}^{P2} V.dP$$

Pour n moles de gaz parfait:

$$G_T^{P2} - G_T^{P1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si on choisit $P_1 = 1bar$ *(l'état standard) ,*

Pour une mole d'un gaz pur, l'enthalpie libre molaire à la pression P:

$$G_T^P = G_T^o + RT \ln P$$

Pour une mole d'un gaz i dans un mélange, l'enthalpie libre molaire est fonction de la pression partielle Pi: $G_T^P = G_T^o + RT \ln P_i$

La relation $G_T^P = G_T^o + RT \ln P_i$ *applicable dans le cas de gaz parfaits, peut être généralisée aux systèmes à constituants quelconques sous la forme:*

a_i *est l'activité du constituant i.* $G_T^P(i) = G_T^0(i) + RTLn(a_i)$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Signification physique de la variation de l'enthalpie libre

Fonction enthalpie libre: G = H-TS

A T et P constantes:

Pour qu'une transformation soit spontanée, il faut que: $\Delta G_T^P < 0$ → ***ΔG est en relation avec la stabilité du système. ΔG a le caractère d'un potentiel***

$$\Delta G_T^P = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$
$$\Delta U = \Delta G_T^P - P\Delta V + T\Delta S$$
$$\Delta U = W + Q$$
$$W = \Delta G_T^P - P\Delta V$$

→ ***ΔG mesure le travail non mécanique***

III-2- Equilibre chimique

III-2-1 Définition

Un système chimique est en état d'équilibre lorsqu'il est le siège d'une réaction inversible c'est-à-dire une réaction qui n'est pas totale. L'établissement de l'équilibre nécessite la coexistence de tous les constituants, produits et réactifs à une température, une pression et avec des compositions uniformes et constantes dans le temps.

III-2-2- Loi d'action de masse

Considérons une réaction chimique en solution,

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftarrows \nu_B C + \nu_D D$$

A l'équilibre, les concentrations des constituants vérifient la relation :

$$K_C = \frac{[C]^{\nu_C}.[D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A}.[B]^{\nu_B}}$$

K_C *est la constant d'équilibre relative aux concentrations.*

$[A]$ *est la concentration molaire du constituant A.*

Dans le cas où les constituants sont à l'état gazeux, on utilise la constante d'équilibre relative aux pressions partielles.

$$K_P = \frac{P_C^{\nu_C}.P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A}.P_B^{\nu_B}}$$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

L'équation qui traduit la loi d'action de masse peut être généralisée aux systèmes hétérogènes en utilisantles activités :

$$K = \frac{a_C^{\nu_C}.a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A}.a_B^{\nu_B}}$$

Activité

- $a(\text{gaz } A) = P_A$: pression partielle de A. $P_A = x_A.P_T$
- $a(\text{solide}) = 1$
- $a(\text{liquide pur}) = 1$
- $a(\text{soluté A en solution diluée}) = \text{concentration molaire } [A]$
- $a(\text{solvant}) = 1$ (Il est majoritaire, donc pratiquement pur)

Relation entre K_P et K_C

la concentration molaire d'un constituant

$[A] = n_A / V = P_A / RT$

$$K_C = \frac{[C]^{\nu_C}.[D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A}.[B]^{\nu_B}} = K_P(RT)^{-\Delta_r\nu(g)}$$

$$\Delta_r\nu(g) = (\nu_D + \nu_C) - (\nu_A + \nu_B)$$

Expression de la constante d'équilibre

Soient les équilibres réalisés en phase gazeuse :

(1) $1/2\ I_2 + 1/2\ H_2 \rightleftarrows HI$ $\quad K_{P1} = \dfrac{P_{HI}}{P_{I_2}^{1/2}.P_{H_2}^{1/2}}$

(2) $HI \rightleftarrows ½\ I_2 + ½\ H_2$ $\quad K_{P_2} = \dfrac{P_{I_2}^{1/2}.P_{H_2}^{1/2}}{P_{HI}} = \dfrac{1}{K_{P_1}}$

(3) $I_2 + H_2 \rightleftarrows 2HI$ $\quad K_{P_3} = \dfrac{P_{HI}^2}{P_{I_2}.P_{H_2}} = K_{P_1}^2$

(4) $2HI \rightleftarrows I_2 + H_2$ $\quad K_{P_4} = \dfrac{P_{I_2}.P_{H_2}}{P_{HI}^2} = \dfrac{1}{K_{P_1}^2}$

A partir de la grandeur thermodynamique de réaction $\Delta_rG°$: $\Delta_rG° = -RT.\ lnKp$

$\Delta_rG°_2 = -\Delta_rG°_1$

$-RT.\ lnKp_2 = -(-RT.\ lnKp_1) \rightarrow Kp_2 = 1/Kp_1$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

$\Delta_r G°_3 = 2\Delta_r G°_1$

$-RT.\ lnKp_3 = 2(-RT.\ lnKp_1) \longrightarrow Kp_3 = (Kp_1)^2$

$\Delta_r G°_4 = -2\Delta_r G°_1$

$-RT.\ lnKp_4 = -2(-RT.\ lnKp_1) \longrightarrow Kp_4 = 1/(Kp_1)^2$

Equilibres simultanés

$NH_3 + 5/4O_2 \rightleftarrows NO + 3/2H_2O$: (R1) K1

$NO_2 \rightleftarrows NO + 1/2O_2$:(R2) K2

$2NH_3 + 7/2O_2 \rightleftarrows 2NO_2 + 3H_2O$:(R3) K3

$(R3) = 2(R1) - 2(R2)$

$\Delta_r G°_3 = 2\Delta_r G°_1 - 2\Delta_r G°_2$

$-RT.\ lnK3 = 2(-RT.\ lnK1) - 2(-RT.\ lnK2)$

$lnK3 = 2lnK1 - 2lnK2$

$\longrightarrow K3 = (K1/K2)^2$

Application: Loi d'action de masse(L.A.M.) -Systèmes homogènes et hétérogènes

$2O_{3(g)} \rightleftarrows 3O_{2(g)}$ (Homogène) $\boxed{K_P = \frac{P_{O2}^3}{P_{O3}^2}}$

$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \rightleftarrows Fe_3O_{4(S)} + 4H_{2(g)}$ (Hétérogène) $\boxed{K_P = \frac{P_{H2}^4}{P_{H2O}^4}}$

$2AgI_{(l)} + 2H_{2(g)} \rightleftarrows 2Ag_{(S)} + 2HI_{(g)}$ (Hétérogène) $\boxed{K_P = \frac{P_{HI}^2}{P_{H2}^2}}$

$CH_3COOH + CH_3OH \rightleftarrows CH_3COOCH_3 + H_2O$ $\boxed{K_c = \frac{[CH_3COOCH_3].[H_2O]}{[CH_3COOH].[CH_3OH]}}$

(Homogène, en solution)

On peut écrire aussi : $K = \frac{[CH_3COOCH_3]}{[CH_3COOH].[CH_3OH]}$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Dans le cas où la solution est aqueuse, c.-à-d. H_2O joue le rôle de solvant, son activité sera prise égale à 1.

Relation liant la constante d'équilibre Kp au coefficient de dissociation α et la pression totale P

Exemples

	$CO_{2(g)}$	⇄	$CO_{(g)}$	+	$1/2O_{2\,(g)}$	total
t_o	n_o		0		0	n_o
t_{eq}	$n_o(1-\alpha)$		$n_o\alpha$		$n_o\alpha/2$	$n_o(1+\alpha/2)$
x_i à t_{eq}	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha/2}$		$\frac{\alpha}{1+\alpha/2}$		$\frac{\alpha}{2(1+\alpha/2)}$	1
P_i à t_{eq}	$\frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}P$		$\frac{2\alpha}{2+\alpha}P$		$\frac{\alpha}{(2+\alpha)}P$	P

$$Kp = P_{O2}^{1/2} \cdot P_{CO} / P_{CO2}$$

$$Kp = \frac{\left(\frac{\alpha}{(2+\alpha)}P\right)^{1/2}\frac{2\alpha}{2+\alpha}P}{\frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}P} \qquad Kp = \frac{P^{1/2}.\alpha^{3/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}}$$

III-3- Relation entre la constante d'équilibre et la variation d'enthalpie libre standard

Considérons une réaction chimique se produisant entre gaz parfaits :

$$\nu_A A_{(g)} + \nu_B B_{(g)} \rightleftarrows \nu_C C_{(g)} + \nu_D D_{(g)}$$

La variation de l'enthalpie libre entre l'état initial et un état d'avancement quelconque avant l'équilibre : $\Delta_r G_T = \nu_C G_T(C) + \nu_D G_T(D) - \nu_A G_T(A) - \nu_B G_T(B)$

En appliquant pour chaque constituant la relation: $G_T^P = G_T^o + RT \ln P_i$

On obtient:

$$\Delta_r G_T^0 + RTLn\frac{a_C^{\nu_C}.a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A}.a_B^{\nu_B}} \quad ou \quad \Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RTLn\frac{P_C^{\nu_C}.P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A}.P_B^{\nu_B}}$$

Avec : $\Delta_r G_T^\circ = \nu_c G^\circ_T(C) + \nu_D G^\circ_T(D) - \nu_A G^\circ_T(A) - \nu_B G^\circ_T(B)$

Le terme Q_R *est le quotient réactionnel, exprimé en fonction des pressions partielles des constituants.*

$$Q_R = \frac{a_C^{\nu_C}.a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A}.a_B^{\nu_B}}$$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Le critère d'évolution spontanée de la réaction est : $\Delta_r G_T < 0$ *pour la réaction se produisant de la gauche vers la droite.*

$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\circ + RTLn\ Q_R < 0$ *soit* $Ln\ Q_R < -\Delta_r G_T^\circ / RT$

Quand $Ln\ Q_R > -\Delta G_T^\circ / RT$, *la réaction évolue spontanément vers la gauche.*

si $\Delta G_T = 0$, *la réaction est à l'équilibre et dans ces conditions :* $Q_R = Kp$

$$\Delta G_T^\circ = -RTLn\ K_P$$

où

$$K_P = (P'_C)^{v_c} . (P'_D)^{v_d} / (P'_A)^{v_a} . (P'_B)^{v_b}$$

P'_i *sont les pressions partielles* <u>*à l'équilibre*</u>

La constante d'équilibre ne dépend que de la température et elle n'a pas de dimension, les pressions partielles étant toujours exprimées en bar.

L'expression de Q_R *est identique à celle de* K_p, *les pressions partielles utilisées sont les pressions initiales ou à un instant avant l'établissement de l'équilibre. Pour* K_p *les pressions sont les pressions à l'équilibre.*

En résumé :

$Q_R < K_P$, *la réaction a lieu spontanément vers la droite (sens direct : réactifs* $\rightarrow$ *produits)* $Q_R > K_P$, *la réaction a lieu spontanément vers la gauche (sens inverse : produits* $\rightarrow$ *réactifs)* $Q_R = K_P$, *la réaction se fait dans les deux sens à la même vitesse), l'équilibre est atteint.*

<u>Exemple</u> : On donne pour l'équilibre suivant réalisé à P =1bar:

$Kp_{403K} = 0,147$

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftarrows$	$2NO_2(g)$	n_T
t_{01}	1mol		2mol	3
t_{02}	1mol		0mol	1
t_{03}	0mol		1mol	1
t_{04}	10mol		1mol	11

$Q_{01} = 4/3 > Kp \rightarrow$ *sens 2*

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

$Q_{02} = 0 < Kp$ $\rightarrow$ *sens 1*

$Q_{03} > Kp$ $\rightarrow$ *sens 2*

$Q_{04} < Kp$ $\rightarrow$ *sens 1*

Relation entre K_P et K_C

la concentration molaire d'un constituant $[A] = n_A / V = P_A / RT$

$$K_C = [C]^{\nu_C}.[D]^{\nu_D} / [A]^{\nu_A}.[B]^{\nu_B} = K_P(RT)^{-\Delta\nu_g}$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta_r \nu_g} \qquad \Delta_r\nu_g = (\nu_D + \nu_C) - (\nu_A + \nu_B)$$

III-4-Déplacement de l'équilibre

III-4-1-Principe de Le Chatelier

Enoncé

Lorsqu'on applique à un système chimique une perturbation par la modification de l'un des facteurs d'équilibre, l'équilibre se déplace dans le sens diminuant l'effet de la perturbation.

Un équilibre cherche toujours à s'opposer aux variations qu'on veut lui imposer. C'est la ***loi de modération.***

(Facteurs d'équilibre ***:*** *variables intensives définissant l'état d'un système en équilibre****.)***

*On étudiera l'effet d'une perturbation du système en équilibre par modification d'un facteur d'équilibre et prévision de son évolution****.***

- ***Effet de T***
- ***Effet de P à T cte***
- ***Effet de la composition (xi ou Pi) à T et V ctes***
 à T et P ctes

III-4-2-Variation de K_p avec T : Influence de la Température - Loi de Vant'Hoff

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0 - T\,\Delta_r S^0 = -R\,T\,\ln K_p$$

$$\ln K_p = -\Delta_r H^0 / R\,T + \Delta_r S^0 / R$$

Si l'on porte $\ln K_p$ *en fonction de* $1/T$ *on obtient directement les valeurs de* $\Delta_r H^0$ *et* $\Delta_r S^0$.

On peut écrire cette relation sous la forme différentielle :

$[\ d\ (\ln K_P)\ /\ dT\] = \Delta_r H^0\ /\ R\ T^2$ **Loi de Vant'Hoff**

$$d\ (\ln K_P) = dT.(\Delta_r H^0\ /\ R\ T^2)$$

Cette relation permet de prévoir facilement l'influence de T sur un équilibre.

RT^2 est un terme obligatoirement positif.

Si $\Delta_r H^0 < 0$ (Réaction exothermique) : d $\ln K_P$ et dT sont de signes contraires donc si T augmente K_P diminue (et inversement).

Si $\Delta_r H^0 > 0$ (Réaction endothermique): d $\ln K_P$ et dT sont de même signes donc si T augmente K_r augmente (et inversement).

Une élévation de température favorise donc le sens correspondant à la réaction endothermique.

Inversement, un abaissement de température favorise le sens correspondant à la réaction exothermique.

Tout se passe donc comme si l'équilibre cherchait à s'opposer à la variation de T c'est le principe de Le Chatelier.

A partir de $[d\ (\ln K_P)\ /\ dT\] = \Delta_r H^0\ /\ R\ T^2$, *on montre que :*

$[d\ (\ln K_C)\ /\ dT\] = \Delta_r U^0\ /\ R\ T^2$

sachant que: $K_c = K_P(RT)^{-\Delta v(g)}$ et $\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \Delta v_{(g)}.RT$

$K_P = K_c\,(RT)^{\Delta v(g)}$ $\quad ln\ Kp = \ln Kc + \Delta v(g)\ .\ln RT$

$d(ln\ Kp)/dT = d(\ln Kc)/dT + \Delta v(g)/T$

$d(ln\ Kc)/dT = d(\ln Kp)/dT - \Delta v(g)/T = (\Delta_r H^0\ /\ R\ T^2) - \Delta v(g)/T$

$= (\ (\Delta_r U^0 + \Delta v(g).(RT))/\ R\ T^2 - \Delta v(g)/T$

$[d\ (\ln K_C)\ /\ dT\] = \Delta_r U^0\ /\ R\ T^2$ **: Isochore de Vant'Hoff**

Forme intégrée de la loi de Vant'Hoff

Isobare de Vant'Hoff

$$Ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$Ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^0}{R}.\frac{T_2 - T_1}{T_2.T_1}$$

III-4-3- Influence de la pression (à T cte)

On suppose que tous les constituants du système sont à l'état gazeux:

$K_P = (P_C)^{\nu_C}.(P_D)^{\nu_D} \;/\; (P_A)^{\nu_A}.(P_B)^{\nu_B}$

$K_P = (x_C P)^{\nu_C}.(x_D P)^{\nu_D} \;/\; (x_A P)^{\nu_A}.(x_B P)^{\nu_B}$

$K_P = [(x_C)^{\nu_C}.(x_D)^{\nu_D} \;/\; (x_A)^{\nu_A}.(x_B)^{\nu_B}].P^{((\nu_D+\nu_C)-(\nu_A+\nu_B))}$

$P = P_A + P_B + P_C + P_D$ *: pression totale du système à l'équilibre.*

$K_P = K_X . P^{\Delta_r \nu(g)}$ *avec* $K_X = (x_C)^{\nu_C}.(x_D)^{\nu_D} / (x_A)^{\nu_A}.(x_B)^{\nu_B}$ *les* x_i *sont les fractions molaires des constituants du système.*

A T cte Kp est constante,

➢ *si* $\Delta\nu(g) > 0$

**si P augmente ,* $P^{\Delta_r \nu(g)}$ *augmente* ⟶ K_X *doit diminuer (pour garder* K_P *cte puisque Tcte)* ⟶ *l'équilibre se déplace dans le sens (2).*

**si P diminue ,* $P^{\Delta_r \nu(g)}$ *diminue* ⟶ K_X *doit augmenter (pour garder* K_P *cte puisque Tcte)* ⟶ *l'équilibre se déplace dans le sens (1).*

➢ *Si* $\Delta\nu(g) < 0$

**si Paugmente ;* $P^{\Delta_r \nu(g)}$ *diminue* ⟶ K_X *doit augmenter (pour garder* K_P *cte puisque Tcte)*

⟶ *l'équilibre se déplace dans le sens (1).*

**si P diminue ,* $P^{\Delta_r \nu(g)}$ *augmente* ⟶ K_X *doit diminuer (pour garder* K_P *cte puisque Tcte)* ⟶ *l'équilibre se déplace dans le sens (2).*

Conclusion

si P augmente l'équilibre cherche à la faire diminuer en se déplaçant dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuses.

si P diminue l'équilibre cherche à la faire augmenter en se déplaçant dans le sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses.

si au cours de la réaction le nombre de moles gazeuses ne varie pas, la pression est sans influence sur l'équilibre ; dans ce cas P n'est pas un facteur d'équilibre.

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

III-4-4- Influence du volume à T cte

Si on augmente le volume du système à l'équilibre, sa pression diminue, le système devenu hors d'équilibre, va évoluer dans le sens d'augmentation du nombre de moles gazeuses → Effet inverse de la pression.

$$Kp = K_n.(RT/V)^{\Delta_r \nu_{(g)}}$$

III-4-5- Influence de la composition

1- Ajout à T et V constants (d'une façon isotherme et isochore)

a –Ajout d'un constituant actif gazeux *(intervenant dans l'équilire : réactif ou produit)*

Si l'on augmente la quantité d'un constituant actif gazeux à ***T et V constants****, l'équilibre se déplace dans le sens de sa consommation.*

Inversement si l'on réduit (diminue) la quantité d'un constituant ***à T et V constants****, l'équilibre se déplace, dans le sens de sa formation.*

Rq: Quantité du constituant: sa pression partielle, sa concentration ou sa fraction molaire (c'est une variable intensive).

b –Ajout d'un constituant actif solide ou liquide *(liquide seul dans sa phase)****à T et V ctes :***

Pas d'effet sur l'équilibre: l'activité est égale à 1 quelque soit la quantité ajoutée.

c- Ajout d'un constituant actif soluté à T et V ctes

L'ajout ***isotherme isochore*** *d'un soluté actif déplace l'équilibre dans le sens de sa consommation.*

d –Ajout d'un constituant inactif gazeux ***à T et V ctes*** *(gaz présentant une inertie chimique vis à vis des constituants): pas d'effet sur l'équilibre.*
En effet, si le volume est constant, les pressions partielles des constituants ne varient pas.
$Kp = K_n.(RT/V)^{\Delta_r \nu_{(g)}}$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

2- Ajout à T et P constantes (d'une façon isotherme et isobare)

a –Ajout d'un constituant actif gazeux à T et Pctes

Pas de prévision générale du sens de déplacement d'équilibre. Il faut calculer le nouveau quotient réactionnel Q_R et comparer avec Kp.

Exemple

Ajout de H_2 à T et P ctes $P = 1atm$ $Kp = 0,852$ à $T = 453K$,

	$NH_3(g)$	⇄	$½\ N_2\ (g)$	+	$3/2\ H_2\ (g)$	
t_0	1mol		0		0	
téq	0,371mol		0,315mol		0,944mol	n_T=1.629mol
t'_0	0,371mol		0,315mol		0,944 + 0,5mol	n_T=2,129mol

Q_R (à t'_0) = 1,239>Kp : l'équilibre se déplace dans le sens 2.

Après établissement du nouveau équilibre on aura :

	$NH_3(g)$	⇄	$½\ N_2\ (g)$	+	$3/2\ H_2\ (g)$	
$t'_{éq}$	0,371+x		0,315-x/2		1,444-3x/2	n_T=2,129-x

b –Ajout d'un constituant inactif gazeux

A T constante, l'introduction d'un gaz inerte à pression constante peut modifier l'état d'équilibre car elle fait diminuer les pressions partielles et si $\Delta_r\nu(g) \neq 0$, l'équilibre se déplace dans le sens où le nombre de moles gazeuses augmente. $Kp = K_n.(P/n_T)^{\Delta r\nu(g)}$ $n_T = \sum ni + n_{gaz\ inerte}$) (à Tcte Kp est cte , Pcte mais n_T a varié par ajout du gaz inerte, donc K_n doit varier).

- *si $\Delta_r\nu(g) = 0$, lorsqu'on ajoute un gaz inerte, le rapport $(P/n_T)^{\Delta r\nu(g)} = 1$ et il n'y a pas d'effet sur la réaction.*
- *Si $\Delta_r\nu(g) > 0$, quand n_T croît, le rapport $(P/n_T)^{\Delta_r\nu(g)}$ décroît. Pour compenser cette décroissance et afin de respecter la constant d'équilibre, K_n doit croître. Il doit donc y*

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

avoir déplacement d'équilibre dans le sens 1 (sens direct) et donc le sens d'une augmentation de la quantité de matière des produits.

❖ *Si* $\Delta_r\nu(g) < 0$, *quand* n_T *croît, le rapport* $(P/n_T)^{\Delta_r\nu(g)}$ *croît.* K_n *doit décroître. Il doit donc y avoir déplacement d'équilibre dans le sens2 (sens inverse).*

Dans les deux cas l'équilibre se déplace dans le sens d'une augmentation du nombre de moles gazeuses.

III-5- Variance

L'état d'un système chimique à l'équilibre est déterminé par les variables intensives T, P et les xi (ou Pi). Ce sont les facteurs d'équilibre.
Il existe entre ces variables des relations (telle : $P = \sum Pi \ldots$*etc.).*
Il serait donc, suffisant, pour décrire l'état de l'équilibre, de connaitre uniquement les paramètres indépendants.

Définition :

La variance d'un système chimique à l'équilibre est le nombre de paramètres intensifs indépendants nécessaires pour décrire parfaitement l'état du système à l'équilibre.

C'est aussi le nombre de degrés de liberté de l'équilibre, c'est-à-dire le nombre de paramètres intensifs indépendants que l'on peut fixer arbitrairement sans rompre l'équilibre

Variance:

$$V = F - R$$

F *est le nombre de facteurs d'équilibre.*
R *est le nombre de relations reliant ces facteurs.*

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Exemple

Considérons le système siège de l'équilibre chimique suivant:

$$CO_{2(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + 1/2O_{2\,(g)}$$

- *Calcul de V dans le cas général: on considère le cas d'un mélange quelconque de constituants.*

$$F: \quad P,\ T,\ P_{CO(g)}\ ,\ P_{O2(g)}\ ,P_{CO2(g)} \rightarrow F = 5$$
$$R: \quad Kp = f(T) \ \text{et} \ P = \sum Pi \quad \rightarrow R = 2$$
$$V = 5\text{-}2 = 3: \text{le système est trivariant.}$$

Signification du résultat *: Il suffit, donc de connaitre 3 facteurs d'équilibre pour déterminer complètement l'état du système à l'équilibre.*
En d'autres termes, on peut choisir arbitrairement et indépendamment 3 facteurs sans détruire l'équilibre.

- *Calcul de V dans un cas particulier : On considère le système constitué initialement de* ***CO_2 pur***.

	$CO_{2(g)}$	$\rightleftarrows$	$CO_{(g)}$	+	$1/2O_{2\,(g)}$	n_{total}
nb mol à t_o	n_o		0		0	n_o
nb mol à t_{eq}	$n_o(1-\alpha)$		$n_o\alpha$		$n_o\alpha/2$	$n_o(1+\alpha/2)$
x_i à t_{eq}	$(1-\alpha)/(1+\alpha/2)$		$\alpha/(1+\alpha/2)$		$\alpha/2(1+\alpha/2)$	$\sum x_i = 1$ P_i à
t_{eq}	$(1-\alpha)/(1+\alpha/2)P$		$\alpha/(1+\alpha/2)P$		$\alpha/2(1+\alpha/2)P$	P

On peut remarquer que $P_{CO} = 2P_{O2}$

$$F: \quad P,\ T,\ P_{CO(g)}\ ,\ P_{O2(g)}\ ,P_{CO2(g)} \quad \rightarrow F = 5$$
$$R: \quad Kp\ ,\ P = \sum Pi \ \text{et} \ P_{CO} = 2P_{O2} \quad \rightarrow R = 3$$
$$V = 5 - 3 = 2: \text{le système est bivariant.}$$

Signification du résultat : *Il faut au moins deux facteurs d'équilibre pour définir l'état du système à l'équilibre.*

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

La variance peut être donnée par l'expression (règle des phases de ***Gibbs****) :*

$$V = C + p - \varphi \quad avec \quad C = N - r - m$$

C *est le nombre de constituants indépendants.*

N *est le nombre de constituants en présence.*

r *est le nombre d'équations chimiques indépendantes.*

m *est le nombre de relations imposées par l'expérimentateur.*

p *est le nombre de facteurs physiques (variables intensives) dont dépend le système ; dans la très grande majorité des cas, ce sont la température et la pression (p=2) , mais il arrive que la pression ne soit pas un facteur d'équilibre ($\Delta_r \nu_{(g)} = 0$).*

φ *est le nombre de phases présentes dans le système.*

Une phase est une partie homogène d'un système physiquement distincte des autres parties.

Un mélange de gaz constitue une seule phase.

Chaque solide constitue une phase.

Deux liquides constituent une seule phase s'ils sont miscibles, et deux phases s'ils ne le sont pas.

Exemple

On considère le même système que précédemment :

$$CO_{2(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + 1/2 O_{2\,(g)}$$

On calcule V dans le cas général: mélange quelconque de tous les constituants:

$V = N - r - m + p - \varphi$

$N = 3$

$r = 1$ **(1 équation)**

$m = 0$ **(pas de condition imposée :cas général)**

$p = 2$ **(T et P :** $\Delta\nu(g) \neq 0$ **)**

$\Phi = 1$ **(mélange de gaz)**

$V = 3-1+2-1 = 3$ **le système est trivariant :** *Ce qui signifie que l'on peut choisir trois facteurs d'équilibre au maximum sans détruire l'équilibre.*

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Exercice d'application(variance)

La déshydratation par la chaleur de l'hydroxyde de calcium conduit à l'équilibre suivant:

$$Ca(OH)_{2(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

a) *Quelle est la variance du système à l'équilibre?*
b) *Quel est l'effet de la pression totale sur l'équilibre?*
c) *On fixe, pour ce système, la température et la pression. Que se passe-t-il:*
 - *Lorsque la pression imposée est inférieure à la pression d'équilibre?*
 - *Lorsqu'elle lui est supérieure?*

Corrigé

a)

$V = N-r-m + p -\varphi$

$N = 3$

$r = 1$ **(1 équation)**

$m = 0$ **(pas de condition imposée)**

$p = 2$ **(T et P)**

$\Phi = 3$**(2solides et un gaz)**

$V = 3-1+2-3 = 1$ **le système est monovariant**

b) $\Delta v(g) \neq 0$, *donc, la pression totale est un facteur d'équilibre c'est-à-dire que sa variation a une influence sur l'équilibre.*

Si P augmente, on favorise le sens 2(sens de diminution du nombre de moles de gaz n(g)↓).

Si P diminue, on favorise le sens 1(sens de l'augmentation du nombre de moles de gaz n(g)↑).

c) $V=1 \rightarrow$ *On ne peut choisir qu'un seul facteur:* ***T ou P.***

On choisit T: le système imposera sa pression d'équilibre car $Kp_T = P_{H2O} = P$ *(pression totale)*

Si on impose au système non seulement un facteur, mais deux facteurs T et P, l'équilibre sera rompu (détruit): au moins un constituant disparaitra.

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

*****Si l'on impose au système une pression $P1>P \rightarrow$ l'équilibre se déplace (totalement) dans le sens de diminution du nombre de moles de gaz : sens 2, jusqu'à épuisement de $CaO_{(s)}$ ou de $H_2O_{(g)}$

*****Si on impose une pression $P2<P \rightarrow$ l'équilibre se déplace (totalement) dans le sens de l'augmentation du nombre de moles de gaz : sens1, jusqu'à la disparition totale de $Ca(OH)_{2(s)}$.

Exercice d'application (spontanéité)

On considère la réaction: $CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$

- 1-Calculer les variations d'enthalpie libre standard à 25°C et à 727°C. conclure.
- 2-Déterminer la température à partir de laquelle la réaction évolue spontanément pour obtenir le monoxyde de carbone.(On supposera $\Delta rH°$ et $\Delta rS°$ constantes dans le domaine de température considéré).

Données :

Enthalpies molaires standards de formation à 298K (kJ/mol) :

$\Delta_fH°(CH4(g)) = -74,8$; $\Delta_fH°(H2O(g)) = -241,8$; $\Delta_fH°(CO(g)) = -110,5$.

Entropies absolues standard à 298K (J/K.mol):

$S°(CH_{4(g)}) = 186,2$; $S°(H_2O_{(g)}) = 188,7$; $S°(CO_{(g)}) = 197,6$. $S°(H_{2(g)}) = 130,6$.

Capacités calorifiques molaires à pression constante (J/K.mol) :

$C_P(CH_{4(g)}) = 35,8$; $C_P(H_2O_{(g)}) = 33,1$; $C_P(CO_{(g)}) = 28,8$. $C_P(H_{2(g)}) = 28,8$.

Exercice d'application (Equilibre)

A 300K, la variation de l'enthalpie libre standard de la réaction suivante $\Delta_rG°_{300}$ est de **4,477kJ/mol.**

$$N_2O_{4(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)}$$

1- Calculer la valeur de la constante d'équilibre **Kp.**

2- Donner l'état d'avancement de la réaction en utilisant le coefficient de dissociation α de N_2O_4.

α = nombre moles dissociées / nombre de mole initial.

3- Calculer α à 300K et sous la pression totale de 1atm puis de 0.5atm. Conclure.

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

4- Sous quelle pression α serait-il égal à 0,99?

5- Exprimer α en fonction de la densité du mélange gazeux en équilibre.

Exercice d'application (spontanéité)-Corrigé

1- $\Delta_r H°_{298} = 206,1 kJ/mol$ *(à partir des* $\Delta_f H°_{298}$*)*

$\Delta_r S°_{298} = 214,5 J/K.mol.$ *(à partir des* $S_i°_{298}$*)*

$\Delta_r G°_{298} = 142,18 kJ/mol.$ *(*$\Delta_r G°_{298} > 0$ *réaction non spontanée dans les conditions standard et à T=298K)*

$\Delta_r H°_{1000} = \Delta_r H°_{298} + \int (3Cp(H2) + Cp(CO) - Cp(CH4) - Cp(H2O))dT$

$\Delta_r H°_{1000} = \Delta_r H°_{298} + (3Cp(H2) + Cp(CO) - Cp(CH4) - Cp(H2O))(1000-298) = 238,6 kJ/mol.$

$\Delta_r S°_{1000} = \Delta_r S°_{298} + \int (3Cp(H2) + Cp(CO) - Cp(CH4) - Cp(H2O))dT/T$

$\Delta_r S°_{1000} = \Delta_r S°_{298} + (3Cp(H2) + Cp(CO) - Cp(CH4) - Cp(H2O))Ln(1000/298) = 270,56 J/K.mol.$

$\Delta_r G°_{1000} = \Delta_r H°_{1000} - 1000.\Delta_r S°_{1000} = 238,6 - 1000 . 270,56.10^{-3} = -31,96 kJ/mol$

$\Delta_r G°_{1000} = -31,96 kJ/mol$ *(*$\Delta_r G°_{1000} < 0$ *réaction spontanée dans les conditions standard et à T=1000K))*

2- $\Delta_r G°_T = 238,6 - 270,56.10^{-3}.T$ *(On suppose que* $\Delta_r H°_T \approx \Delta_r H°_{1000}$ *et* $\Delta_r S°_T \approx \Delta_r S°_{1000}$*)*

Pour que la réaction soit spontanée, il faut avoir $\Delta_r G_T < 0$*, (dans les conditions standard* $\Delta_r G_T = \Delta_r G°_T$*) soit :*

$\Delta_r G°_T < 0 \quad \rightarrow T > 238,6 / 270,56 .10^{-3}$ *soit :* $T > 881,9K$

Exercice d'application (Equilibre)-Corrigé

1- $Kp_T = \exp(-\Delta_r G°_T / RT)$

$Kp_{300} = \exp(-4.477.10^3 / 8,31.300) = 0.166$

2-tableau d'avancement :

	$N_2O_{4(g)}$	$\rightleftarrows$	$2NO_{2(g)}$	$\sum$
Nb.mol à t_0	n_o		0	n_o
Nb.mol à téq.	$n_o(1-\alpha)$		$2n_o\alpha$	$n_o(1+\alpha)$
Fraction mol téq	$(1-\alpha)/(1+\alpha)$		$2\alpha/(1+\alpha)$	1
Pi à téq	$(1-\alpha)P/(1+\alpha)$		$2\alpha P/(1+\alpha)$	P

3- $Kp = (P_{NO2})^2 / P_{N2O4}$ $Kp = 4\alpha^2 P/(1-\alpha^2)$ $\alpha = (Kp/4P+Kp)^{1/2}$

A.N.

$P = 1 atm, \quad \alpha = 0,20$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

$P = 0.5atm$, $\alpha = 0,28$

α *augmente lorsque P diminue. Ce résultat est en accord avec la loi de Le Chatelier: lorsque P diminue, l'équilibre se déplace dans le sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses c'est le sens de dissociation de* N_2O_4.

4- $Kp=4\alpha^2P/(1-\alpha^2)$ $P=Kp(1-\alpha^2)/4\alpha^2$ $\alpha=0.99 \rightarrow$ $P = 8,4.10^{-4}$ *atm.*

5- La densité des gaz par rapport à l'air est donnée par la relation: $d = M/M_{air}$

M masse molaire moyenne du mélange gazeux.

L'air est constitué de 20% en moles de O_2 *et 80% de* N_2.

Masse molaire moyenne de l'air $Mair = 0,2\,M_{O2} + 0,8M_{N2} = 0,2.32 + 0,8.28 \approx 29g/mol$

$M = x_{NO2}.M_{NO2} + x_{N2O4}.M_{N2O4}$

$M = (2\alpha/1+\alpha)M_{NO2} + (1-\alpha/1+\alpha)M_{N2O4}$

$M_{N2O4} = 2M_{NO2} = 92g/mol$

$M = 2M_{NO2}/(1+\alpha) = 92/(1+\alpha)$

finalement on a: $d = 92/29\,(1+\alpha)$ *et* $\alpha = (92/29d) - 1$

Application-Sens initial d'une réaction

La constante d'équilibre Kp de la réaction suivante est de 1,43 à 1000K.

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

Un mélange formé de 1mole de CO, 1mole d'eau, 1mole de CO_2 *et 2moles de dihydrogène est-il dans un état d'équilibre à 1000 K? Sinon dans quel le sens la réaction se produit-elle.*

Quelle est la composition du mélange à l'équilibre ?

	$CO_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$\sum$
$n_o(i)$ à t_0	1	1	1	2	$n_t = \sum n_o(i) = 5$
$x_o(i)$ à t_0	1/5	1/5	1/5	2/5	$1 = \sum x_o(i)$
$P_o(i)$ à t_0	(1/5).P	(1/5).P	(1/5).P	(2/5).P	$P = \sum P_o(i)$

Pour connaitre le sens de la réaction, on doit calculer le quotient réactionnel Q_R *avant l'établissement de l'équilibre (à* t_0*) :* $Q_R = \dfrac{P_{0(CO2)}.P_{0(H2)}}{P_{0(CO)}.P_{0(H2O)}}$

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

$P_o(i)$*la pression patielle initiale du constituant i(c.à .d. à* t_0*).*

$x_o(i)$ *: fraction molaire de* $i = n_o(i)/n_t$

$P_o(i) = x_o(i) \cdot P$

P *: pression totale du mélange.*

$$Q_R = \frac{\frac{1}{5}P.\frac{2}{5}P}{\frac{1}{5}P.\frac{1}{5}P} = 2 > Kp$$

Q_R *doit diminuer pour atteindre la valeur de Kp.*

$Q_R \searrow$ $\leftrightarrow$ *Les pressions des produits doivent diminuer, et celles des réactifs doivent augmenter* $\longrightarrow$ *La réaction va se faire dans le sens 2.*

	$CO_{(g)}$	+ $H_2O_{(g)}$	$\rightleftarrows$ $CO_{2(g)}$	+ $H_{2(g}$	n_T
to	1	1	1	2	5
$n_{éq}$.	1+x	1+x	1-x	2-x	5
$Pi_{éq}$	(1+x).P/5	(1+x).P/5	(1-x).P/5	(2-x).P/5	P

$$K_P = \frac{(1-x)P/5}{(1+x)P/5}.\frac{(2-x)P/5}{(1+x)P/5} \qquad K_P = \frac{(1-x)(2-x)}{(1+x)^2}$$

On a : $0{,}43x^2 + 5{,}86x - 0.57 = 0$

La résolution de l'équation du second degrés conduit à la valeur de x :

$x = 0.096$ *mol*

Composition du système à l'équilibre :

	CO	H_2O	CO_2	H_2
n(mol) :	1,096	1,096	0,904	1,904

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

CHAPITRE 4
L'enthalpie libre- Equilibre chimique

Variance

Pr.R.ESSALIM

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

III-5- Variance

Exemple 0:

On réalise la décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium dans un milieu réactionnel fermé selon l'équilibre:

$$2NaHCO_3(s) \rightleftarrows Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g) : Kp_{298} = 4,76.10^{-7}$$

A 298K, peut-on choisir arbitrairement la pression totale du système à l'équilibre?

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

L'état d'un système chimique à l'équilibre est déterminé par la connaissance des variables intensives T, P et les xi (ou Pi ou [i]) dont dépend l'équilibre. Ce sont les facteurs d'équilibre.

Il existe entre ces variables des relations (telle : $P = \sum Pi \ldots$). Il serait donc, suffisant, pour décrire l'état de l'équilibre, de connaitre uniquement les paramètres indépendants.

Pr.R.ESSALIM

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Exercice

Classer les grandeurs suivantes selon leur nature intensive ou extensive.

Energie		*Masse volumique*	
Enthalpie	*Concentration*	*Fraction molaire*	*Volume*
Pression	*Nombre de moles*	*Température*	*Masse*

Pr.R.ESSALIM

Corrigé

Grandeurs extensives

- Energie
- Enthalpie
- Volume
- Nombre de moles
- Masse

Grandeurs intensives

- Pression
- Masse volumique
- Fraction molaire
- Concentration
- Température

Définition

La variance d'un système chimique à l'équilibre est le nombre de paramètres intensifs indépendants nécessaires pour décrire parfaitement l'état du système à l'équilibre.

C'est le nombre de paramètres intensifs que l'on peut fixer arbitrairement et indépendamment sans rompre l'équilibre.

La variance peut être calculée par la relation:

$$V = F - R$$

***F** est le nombre de facteurs d'équilibre: T, P_T + les variables intensives de composition du système ([Ai] , xi ou Pi)*

***R** est le nombre de relations existant entre ces facteurs.*

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

La variance peut être donnée par la règle des phases de Gibbs selon l'expression:

$$V = C + p - \varphi \quad \text{avec} \quad C = N - r - m$$

C *est le nombre de constituants indépendants.*

N *est le nombre de constituants en présence.*

r *est le nombre d'équations chimiques indépendantes.*

m *est le nombre de relations imposées par l'expérimentateur.*

p *est le nombre de facteurs physiques T et P (p=2) , mais il arrive que la pression ne soit pas un facteur d'équilibre (si* $\Delta_r \nu_{(g)} = 0$*).*

φ *est le nombre de phases présentes dans le système.*

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Définition d'une phase

Une phase est une partie homogène d'un système.

Un mélange de plusieurs gaz : 1 phase.

Chaque solide : 1 phase. (Nombre de phases = nombre de solides)

Deux liquides miscibles: 1 phase

Deux liquides non miscibles: 2 phases.

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Des conditions initiales peuvent être imposées au système:

Cas général:

**Mélange initial quelconque de constituants.*

Cas particuliers:

**Système constitué initialement d'un constituant seul (pur).*

**Mélange stoéchiométrique*

**P n'est pas facteur d'équilibre.*

Un des facteurs d'équilibre est fixé par l'opérateur

Pr.R.ESSALIM

Exemple1 (Cas général)

Calculer V dans le cas général: mélange initial quelconque de constituants.

$$CO_{2(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + 1/2O_{2\,(g)}$$

$t = 0$	a	b	c
Ou	a	b	0
Ou	0	b	c

$\rightarrow F = 5$

$\rightarrow R = 2$

F: $P, T, P_{CO(g)}, P_{O2(g)}, P_{CO2(g)}$

R: $Kp = f(T)$ et $P = \sum Pi$

$V = 5-2 = 3$: le système est trivariant.

Signification du résultat : Il suffit, donc de connaitre 3 facteurs d'équilibre pour déterminer complètement l'état du système à l'équilibre . En d'autres termes, on peut choisir arbitrairement et indépendamment 3 facteurs sans détruire l'équilibre.

Exemple1 (Gibbs)

On considère le même système que précédemment : mélange quelconque de tous les constituants:

$$CO_{2(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + 1/2O_{2\,(g)}$$

$V = N\text{-}r\text{-}m + p - \varphi$

$N = 3$

$r = 1$ (1 équation)

$m = 0$ (pas de condition imposée :cas général)

$p = 2$ (T et P : $\Delta v(g) \neq 0$)

$\varphi = 1$ (mélange de gaz)

$V = 3\text{-}1+2\text{-}1 = 3$ le système est trivariant

Pr.R.ESSALIM

Exemple2 (Cas particulier) *Système constitué initialement de* ***CO_2 pur***.

	$CO_{2(g)}$ ⇄	$CO_{(g)}$ +	$1/2O_{2\,(g)}$	n_{total}
nb mol à t_o	n_o	0	0	n_o
nb mol à t_{eq}	$n_o(1-\alpha)$	$n_o\alpha$	$n_o\alpha/2$	$n_o(1+\alpha/2)$
x_i à t_{eq}	$(1-\alpha)/(1+\alpha/2)$	$\alpha/(1+\alpha/2)$	$\alpha/2(1+\alpha/2)$	
P_i à t_{eq}	$\frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}P$	$\frac{2\alpha}{2+\alpha}P$	$\frac{\alpha}{(2+\alpha)}P$	

On peut remarquer que $P_{CO} = 2P_{O2}$

F: $P, T, P_{CO(g)}, P_{O2(g)}, P_{CO2(g)}$ → $F = 5$

R: Kp , $P = \sum Pi$ *et* $P_{CO} = 2P_{O2}$ → $R = 3$

$V = 5 - 3 = 2$: *le système est bivariant.*

Signification du résultat : *Il faut au moins deux facteurs d'équilibre pour définir l'état du système à l'équilibre.*

Pr.R.ESSALIM

Exemple 3: Un autre cas particulier:

Cas de mélange stoéchiométrique

L'expérimentateur peut imposer une relation supplémentaire entre les facteurs d'équilibre.

$$4HCl\,(g) + O_2\,(g) \rightleftarrows 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$$

t=0	4mol	1mol	0	0
téq	4-4ξ	1-ξ	2ξ	2ξ
	4(1-ξ)			

Deux relations supplémentaires: $P_{HCL}=4P_{O2}$ et $P_{H2O}=P_{Cl2} \rightarrow m=2$

$$V = (4 - 1 - 2) + 2 - 1 = 2$$

$$(N - r - m) + p - \varphi$$

Exemple 4: Un autre cas particulier :

Cas où P n'est pas facteur d'équilibre.

$$H_2(gaz) + F_2(gaz) \rightleftarrows 2\,HF(gaz)$$

$$V = N - r - m + p - \varphi$$

$N = 3$

$r = 1$ (1 équation de réaction)

$m = 0$ (pas de condition imposée)

$p = 1$ (T uniquement: $\Delta_r \nu(g) = 0 \longrightarrow$ P n'est pas facteur d'équilibre)

$\varphi = 1$ (3gaz)

$V = 3 - 1 + 1 - 1 = 2$:

Pr.R.ESSALIM

Un autre cas particulier : Un des facteurs d'équilibre est fixé par l'opérateur

Dans le cas où l'on fixe l'un des facteurs d'équilibre, celui-ci n'intervient plus dans le calcul de la variance.

Exemple 5

On réalise, à $T = 403K$, l'équilibre suivant:

$$PCl_5\,(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2\,(g)$$

Calculer la variance de ce système à l'équilibre.

F: $P(PCl_5), P(PCl_3), P(Cl_2), P_T$

R: $Kp = f(T)$, $P_T = \sum Pi$

$V = 4-2 = 2$

Exemple 6: Calculer dans le cas général la variance du système:

$$HgO(s) \rightleftarrows Hg(l) + \frac{1}{2} O_2(g)$$

$V = N - r - m + p - \varphi$

$N = 3$

$r = 1$ (1 équation de réaction)

$m = 0$ (pas de condition imposée)

$p = 2$ (T et P car $\Delta_r \nu(g) \neq 0$)

$\varphi = 3$ (1gaz + liquide + 1solide)

$V = 3-1+2-3 = 1$ système monovariant

$V = 1 \rightarrow$ on peut choisir un seul facteur d'équilibre: T

Pour la valeur choisie de T correspond une valeur de Kp, et donc une valeur de P_{O2} et une valeur de P_T (car $Kp = (P_{O2})^{1/2}$ et $P_{O2} = P_T$)

$\rightarrow$ Tous les facteurs sont déterminés par la connaissance de T

Pr.R.ESSALIM

Exemple 0:

On réalise la décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium dans un milieu réactionnel fermé selon l'équilibre:

$2NaHCO_3(s) \rightleftarrows Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$: $Kp_{298} = 4{,}76.10^{-7}$

A 298K, peut-on choisir arbitrairement la pression totale du système à l'équilibre ?

$V = N - r - m + p - \varphi$

$N = 4$

$r = 1$ (1 équation de réaction)

$m =$ (1 condition imposée car on a $NaHCO_3$ seul au départ => $P_{H2O} = P_{CO2}$)

$p = 1$ (P_T car $\Delta_r \nu(g) \neq 0$: on ne tient pas compte de T car elle est déjà fixée)

$\varphi = 3$ (2 gaz + 2 solides)

$V = 4 - 1 - 1 + 1 - 3 = 0$

Non, on ne peut pas choisir la pression totale car le système est invariant.

T est imposée au départ ; à T correspond une valeur de $Kp_T = P_{H2O} . P_{CO2} = (P_T/2)^2$

=> Tous les facteurs d'équilibre sont bien déterminés par la simple fixation de T.

Exemple8

$$NH_4SH(s) \rightleftarrows NH_3(g) + H_2S(g)$$

Calcul de V dans le cas général: on considère le cas d'un mélange quelconque de constituants.

F: $P_T, T, P_{NH3(g)}, P_{H2S(g)} \rightarrow F = 4$

R: $Kp = f(T)$ et $P_T = P_{NH3(g)} + P_{H2S(g)} \rightarrow R = 2$

$V = 4-2 = 2$: système bivariant ou divariant.

Commentaire de la valeur trouvée:

On peut choisir arbitrairement et indépendamment 2 facteurs sans détruire l'équilibre.

Il suffit de connaitre 2 facteurs pour déterminer l'état du système.

$$NH_4SH(s) \rightleftarrows NH_3(g) + H_2S(g)$$

Calcul de la Variance dans le cas général: mélange quelconque des constituants:

$V = N\text{-}r\text{-}m + p - \varphi$

$N = 3$

$r = 1$ (1 équation de réaction)

$m = 0$ (pas de condition imposée)

$p = 2$ (T et P car $\Delta_r \nu(g) \neq 0$)

$\varphi = 2$ (mélange de 2 gaz + 1solide)

$V = 3\text{-}1+2\text{-}2 = 2$ système bivariant

(divariant)

Pr.R.ESSALIM

www.jesuisetudiant.com Un assisatant Scolaire Polyvalent N'hésitez pas de nous visiter

Exemple 9 :

on considère le système constitué initialement de $NH_4SH(s)$ seul.

	$NH_4SH(s)$	⇄	$NH_3(g)$	+	$H_2S(g)$	$n_{total(g)}$
t_o	n_o		0		0	0
t_{eq}	$n_o - \xi$		ξ		ξ	$2\,\xi$
P_i	–		$P_T/2$		$P_T/2$	

F: P_T, T, $P_{NH3(g)}$, $P_{H2S(g)}$ $\rightarrow F = 4$

R: Kp , $P = \sum Pi$ et $P_{NH3} = P_{H2S}$ $\rightarrow R = 3$

$V = F - R = 4\text{-}3 = 1$: système monovariant.

Par la relation de Gibbs:

	$NH_4SH(s)$	$\rightleftarrows$	$NH_3(g)$	+	$H_2S(g)$
$t=0$	n_o		0		0
t_{eq}	$n_o - \xi$		ξ		ξ

$$V = N - r - m + p - \varphi$$

$N = 3$

$r = 1$ (1 équation de réaction)

$m = 1$ ($P(NH_3) = P(H_2S)$)

$p = 2$ (T et P car $\Delta_r \nu(g) \neq 0$)

$\varphi = 2$ (mélange de 2 gaz + 1solide)

$V = 3-1-1+2-2 = 1$ système monovariant

Pr.R.ESSALIM